



**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH**

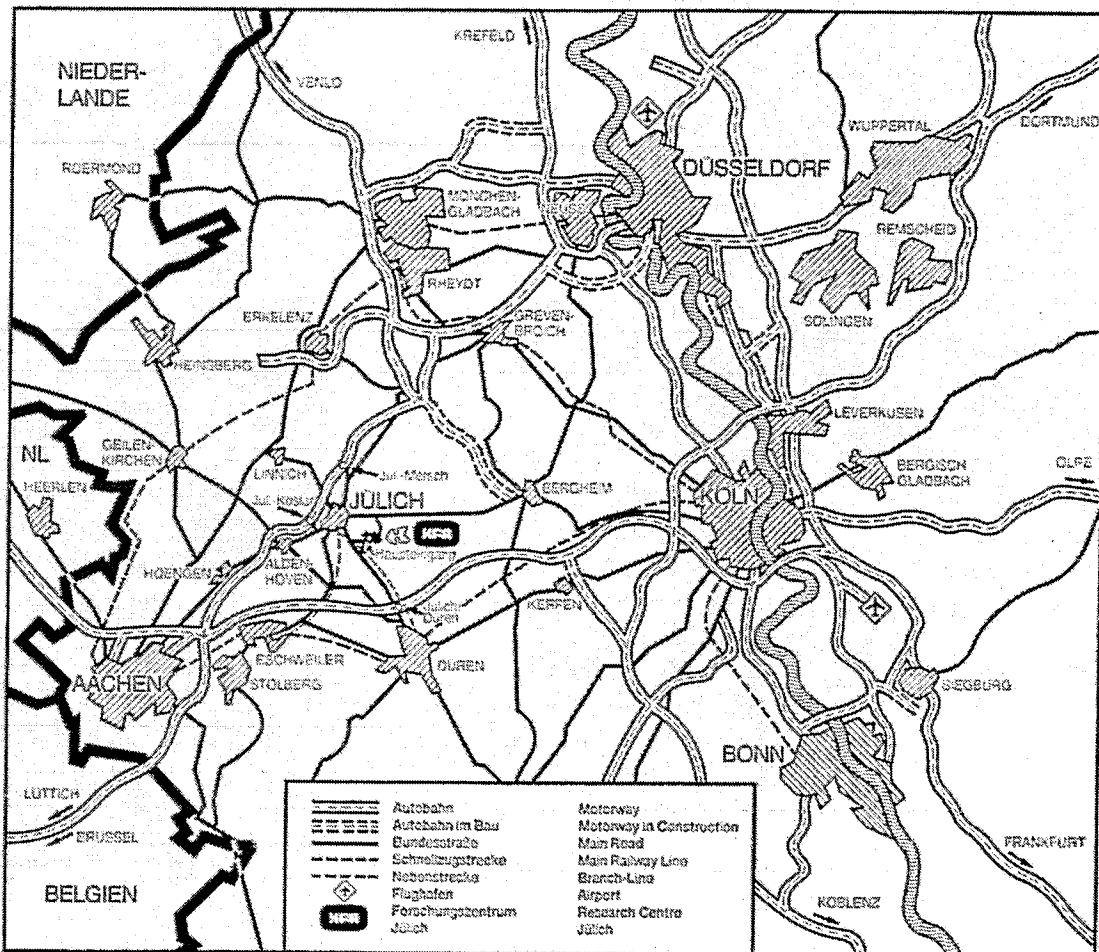
Institut für Festkörperforschung

**Experimentelle Untersuchungen zur  
Selbstorganisation und -stabilisierung  
des dendritischen Kristallwachstums  
aus unterkühlten Schmelzen**

von

Ulrich Lappe

Jül-2341  
Januar 1990  
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

**Forschungszentrum Jülich: Berichte Nr. 2341**

Institut für Festkörperforschung Jül-2341

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK Forschungszentrum Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/61-0 · Telex: 833556-70 kf d

**Experimentelle Untersuchungen zur  
Selbstorganisation und -stabilisierung  
des dendritischen Kristallwachstums  
aus unterkühlten Schmelzen**

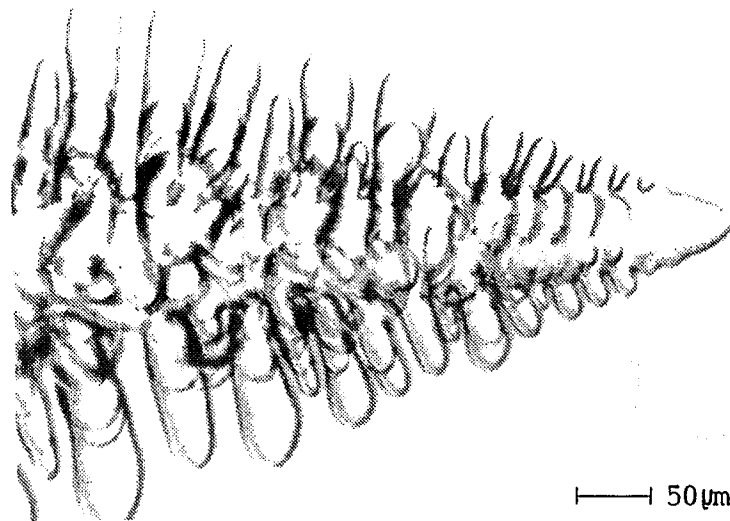
von

Ulrich Lappe

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Kurzfassung	I
2. Einleitung und Zielsetzung	1
3. Modellsubstanz	7
3.1 Struktur und Eigenschaften von Succinonitril	7
3.2 Reinigung der Substanz	11
3.3 Liquidus-Solidus-Messungen	15
4. Versuchsaufbau	20
4.1 Meßzelle	20
4.1.1 Auslenkung des dendritischen Diffusionsfeldes	20
4.1.2 Die Herstellung von Meßkapillaren mit unterschiedlichen Wärmeleitungs-zonen	31
4.1.3 Spezielle Gußtechnik (Erstarrung von innen nach außen) zur Herstellung der Meßkapillaren	34
4.1.4 Räumliche Auslenkung des wachsenden Dendriten	37
4.1.5 Diffusive- mit nachfolgender räumlicher Auslenkung	40
4.1.6 Freies dendritisches Wachstum und Meßzellenpassung	40
4.1.7 Thermostatisierung der Meßzelle	41
4.2 Impftechnik	47
4.3 Bildaufnahmetechnik	52
4.3.1 Einleitendes	52
4.3.2 Systemvergleich: CCD-Videotechnik mit digitaler Signalverarbeitung/16-mm Filmtechnik	54
4.4 Beleuchtungstechnik	57
4.5 Bildverstärker	61
4.6 Kamera- und Beleuchtungsnachführung	61
4.7 Schwingungsdämpfung	63

<b>5. Meßergebnisse und Diskussion</b>	<b>75</b>
5.1 Dendritische Spitzenoszillation	75
5.2 Dendritische Spitzenspaltung	84
5.3 Dendritisches Wachstum unter diffusiver Auslenkung	86
5.4 Dendritisches Wachstum unter räumlicher Auslenkung	89
5.5 Dominiert bei der dendritischen Musterbildung und -beharrung die Anisotropie der Grenzflächenenergie oder die der Anlagerungskinetik?      Verbunden mit:	93 102
5.6 Erzeugung von Hohlraumstrukturen im Modellsystem SCN-Edelgas	
<b>6. Literaturverzeichnis</b>	<b>121</b>

## 1. Kurzfassung



Freiwachsender Dendrit der von uns verwendeten transparenten Modellsubstanz Succinonitril (SCN);  
 $\Delta T = 1,1 \text{ K}$ ,  $v = 0,2 \text{ mm/s}$ ,  $R = 9 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 20 \text{ } \mu\text{m}$

### Einleitung und Zielsetzung

Dendritisches Kristallwachstum erfolgt selbstorganisierend und selbststabilisierend, d.h. unabhängig von der Ausgangssituation stellt sich bei gleicher Unterkühlung  $\Delta T$  der Schmelze stets die gleiche mittlere Morphologie mit Spitzenradius  $R$  und Seitenabstand  $\lambda$  ein, wobei dann die identische Fortführung dieses Musters - verbunden mit der Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  - selbsttätig stationär aufrechterhalten bleibt. Dies ist seit langem Gegenstand der intensiven Entwicklung theoretischer Modellvorstellungen, ohne daß es bislang zu einer abgeschlossenen, das reale Wachstum ausreichend beschreibenden Theorie gekommen wäre. Nicht zuletzt wegen des Fehlens hinreichend differenzierter experimenteller Daten. Ein Grund hierfür ist, daß sich dendritisches Wachstum wegen seiner hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten und feinen Strukturen im theoretisch aussagekräftigeren Bereich der Reinstsubstanzen und hohen Unterkühlungen bislang der direkten Beobachtung entzog. Ein weiterer Grund

ist, daß der Prozeß der Mustereinstellung aus Nichtgleichgewichtslagen bislang experimentell überhaupt nicht untersucht wurde, obwohl gerade aus diesem Vorgang mit dem höheren Organisationsaufwand wichtige Hinweise auf die Mechanismen der Musteraufrechterhaltung zu erwarten sind; Vergleichbares gilt für die Reaktion auf Gleichgewichtsauslenkungen. Wir haben daher neue Methoden entwickelt und angewandt, um in die genannten Bereiche vorzustoßen und sind dabei zu überraschenden Ergebnissen gelangt. Dies darzulegen, erfordert einen kurzen Überblick über den bisherigen experimentellen und theoretischen Stand.

Theoretisch sollten Selbstorganisation, ausgehend von freien Randbedingungen und übergehend zur Selbststabilisierung, einheitlich betrachtet werden. Ersteres wurde als zu schwierig ausgeklammert, statt dessen geht man in den ersten beiden der drei entstandenen Gruppen von Theorien aus von einem als bereits gegeben angenommenen Satz halbnendlicher Modellkristalle parabolischer Spitze mit unterschiedlichen Spitzenradien  $R$  - den sog. Ivantsov'schen Nadelkristallen - und betrachtet für jeden Nadelkristall die Einstellung und Stabilität des genannten  $(R,v)(\Delta T)$ -Wertepaares, des sog. Arbeitspunktes. Weiter basieren beide auf der gleichen Annahme isotroper Grenzflächenenergie und rauher Grenzflächen mit isotroper Anlagerungskinetik; sie unterscheiden sich jedoch grundlegend im Werteeinstellungs- und Stabilisierungsmechanismus sowie in der Genauigkeit ihrer  $(R,v)$ -Aussagen.

Die erste Gruppe, die der sog. **"Maximalen Geschwindigkeitshypothesen"**, geht aus von dem Grundgedanken, daß prominentere Bereiche einer Phasengrenze, bei obigem Ivantsovkristall also die Spitze mit zufälligem Anfangsradius, aufgrund des günstigeren Gradienten des Diffusionsfeldes zur Selbstverstärkung, also zu kleinsten Radien und maximalen Geschwindigkeiten, der Arbeitspunktlagebedingung  $\partial v/\partial R = 0$ , streben, begrenzt durch Kapillaritätskräfte und den kritischen Keimbildungsradius. Die damit verbundenen Geschwindigkeitsaussagen lagen jedoch etwa um den Faktor 10 zu hoch; auch zahlreiche Verbesserungen, wie die Einführung selbstkonsistenter Modellgestalt konnten daran nichts wesentliches ändern.

So entstand als zweite Gruppe die der **"Dynamischen Stabilitätshypothe-**

sen". Aufbauend auf den Arbeiten von Mullins und Sekerka über planare Instabilitäten unterziehen sie den gegebenen Satz von Nadelkristallen unterschiedlicher Spitzenradien einer dynamischen Stabilitätsanalyse, indem sie den paraboloiden Spitzen zufällige infinitesimale Störungen aufprägen und deren zeitliche Entwicklung verfolgen. Als dynamisch stabil erweist sich jeder Nadelkristall des Satzes bis hin zu einer gewissen oberen Radiengrenze, dem "marginal" stabilen Punkt, indem diese Störungen quasistationär die paraboloiden Spitze entlang wandern - während diese, hierdurch praktisch unverändert, weiterwächst - und sich, modenselektiert, in etwa  $2,5 \lambda$  Abstand von der Spitze zu beginnenden Seitenästen entwickeln. Oberhalb dieses Punktes kommt es zu Spaltungen der Spitze, welche die dendritische Struktur zerstören, wobei die Seitenäste dann auf diesen irregulären Fragmenten entstehen. Diese Stabilitätsgrenze, verbunden mit dem dimensionslosen Stabilitätsparameter  $\sigma = \sigma^* = 0,025 \pm 0,005$ , wobei  $\sigma \equiv l_D l_G / R^2$  mit  $l_D$  = Diffusivitätslänge und  $l_G$  = Kapillaritätslänge, zeichnet sich gleichzeitig, obgleich aus der Theorie selbst heraus nicht begründbar, als Arbeitspunkt aus.

Vermutet wird, daß das Aufsuchen dieses Arbeitspunktes, ausgehend von kleineren Radien, mit einer Aufweitung des Diffusionsfeldes der Spitze durch die entstehenden Seitenäste und damit einer Drift der Spitze hin zu größeren Radien bis zum marginalen Radius einhergehen könnte. Weiter wird vermutet, daß die mittlere Einhaltung des letzteren mit einer alternierenden Diffusionswechselwirkung zwischen entstehenden Seitenästen und um den Arbeitspunkt schwankender Spitze verbunden sein könnte, wobei die Radienschwankung im 0,5 - 1 % Bereich angenommen wird. Grundlegender Schwachpunkt dieser Theorien ist, daß - physikalisch nicht begründbar - der Stabilität nicht nur beschreibender Charakter, sondern die Funktion der Ausübung einer Wirkung, ähnlich einer Kraft, beikommt und es offen bleibt, warum es bei Anfangs- oder Schwankungsbedingungen oberhalb des Arbeitspunktes nicht zu einer tatsächlichen Aufspaltung der Spitze kommt, wie es sich analytisch ergibt. Die R,v-Aussagen dieser Theorien waren dessen ungeachtet bereits so präzise, daß aufgrund der Unsicherheiten bestehender Experimente genauere Untersuchungsmethoden notwendig wurden. Deren Entwicklung und die Überprüfung obiger Aussagen war unsere Aufgabe in einer vorangegangenen Arbeit. Wir stellten recht gute Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit obigen Aussagen fest, auch



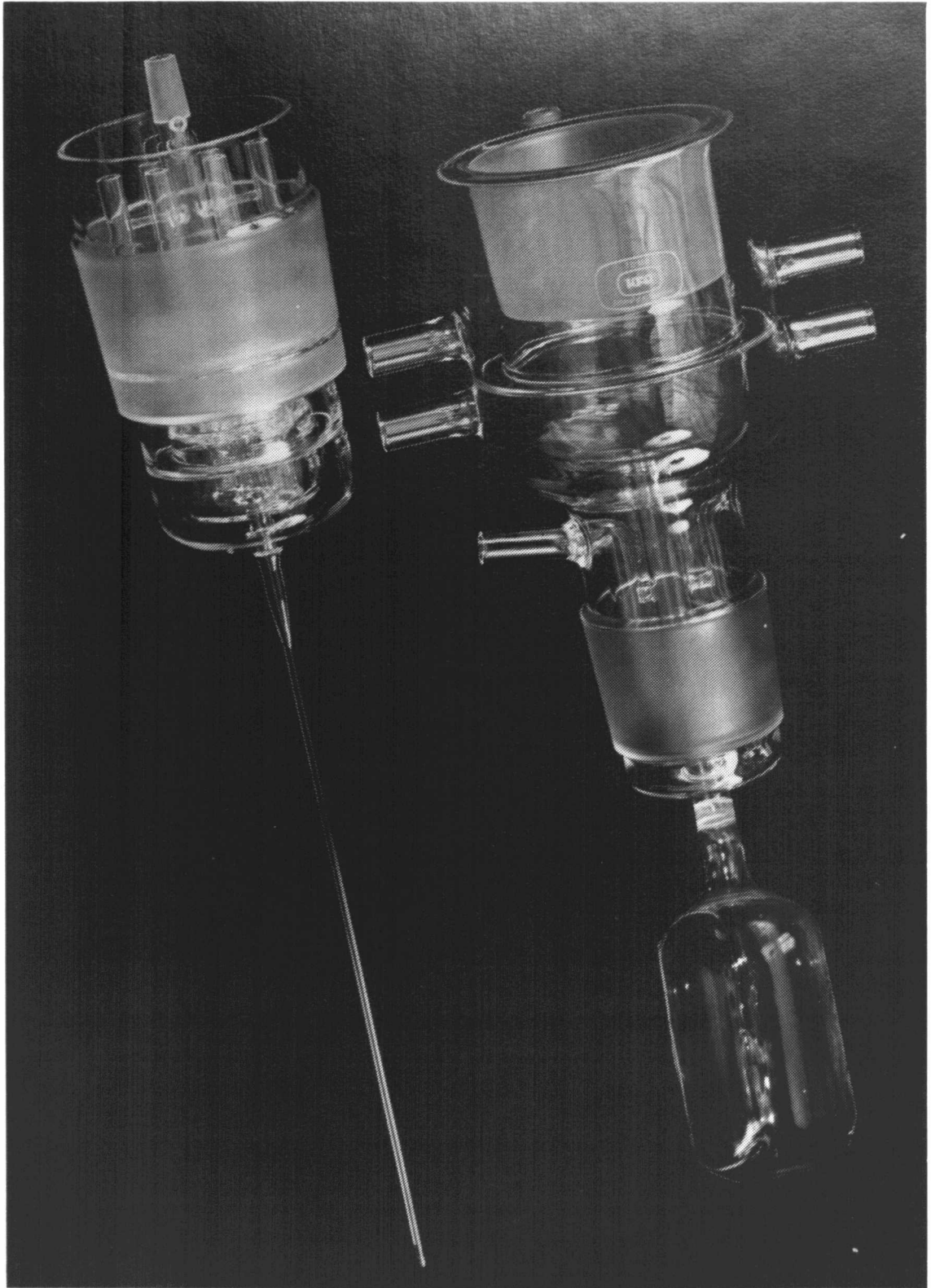


Bild I: Innerer Impfkopf mit Temperaturentkoppelungszone und Kapillare, äußerer Impfkopf mit verlängerter Entkoppelungszone und Meßzelle, welche bis zum unteren Schliff von thermostatisiertem Wasser der Temperatur  $T_m - \Delta T$  umspült wird.

glaubten wir rein visuell mikroskopisch eine periodische R,v-Spitzenpulsation zu erkennen, ohne sie mit den damaligen Mitteln genauer konkretisieren oder dokumentieren zu können.

Dennoch zwangen uns weitergehende Beobachtungen, so die rudimentär erkannte hohe Stabilität der dendritischen Grundform gegenüber auslenkenden Diffusionsfeldern, zu dem Schluß, daß obige störungsempfindliche dynamische Diffusionswechselwirkungsprozesse nicht Träger der Selbstorganisation und -stabilisierung sein konnten. Die einzige Möglichkeit, diese zu erklären, lag darin, anzunehmen, daß substanz-eigene,  $\Delta T$ -abhängige Anisotropien der Grenzflächenenergie und/oder der Anlagerungskinetik dominierend die Diffusionswechselwirkung mit der umgebenden Schmelze in Richtung der Gestaltbildung und -beharrung und somit auch die Arbeitspunkteinstellung und -stabilisierung steuern. Wir faßten diese Gedanken in einer weiteren Arbeit in unserem ASP-Konzept (Anisotropy Governed Shape Preserving) zusammen und sagten voraus, daß dem gleichwohl ausgezeichneten, aber aus seiner störungstheoretischen Herkunft heraus nicht konsistenten Stabilitätsparameter  $\sigma^*$  eine völlig neue Deutung zukommen müsse, indem Anisotropieeigenschaften über die in ihm enthaltenen Materialparameter zur Wirkung kommen. Einige Zeit später stellte sich heraus, daß die nichtlinearen Diffusionswechselwirkungsprozesse in der Tat nicht ausreichend modenselektierend und stabilisierend wirken und es zusätzlicher Organisationsmechanismen bedarf, um Spitzenspaltung und ein algenähnliches Wachstum zu vermeiden.

Unser Grundgedanke der anisotropiebedingten Organisation und Stabilisierung wurde aufgegriffen, und es entstand eine Flut theoretischer Arbeiten, die sich jedoch bislang erst in einem Anfangsstadium befinden. Diese "**ASP-Hypothesen**" bilden also die dritte Gruppe. Was jedoch völlig fehlt, sind entsprechende erhellende Experimente. So gilt es zu klären, welcher Art die bei Reinstsubstanzen bislang von anderen Experimentatoren nicht beobachtbaren Spitzenoszillationen sind und auf welchen Wirkungsmechanismus sie hindeuten. Weiter gilt es, die Gleichgewichtseinstellung aus diffusiver Auslenkung heraus und die Reaktion auf diese gezielt zu untersuchen, eine wichtige Ergänzung ist die Reaktion auf durch die Raumgeometrie bedingte Auslenkungen. Schließlich wäre wünschenswert, Hinweise darauf zu erhalten, ob die Anisotropie der Grenz-

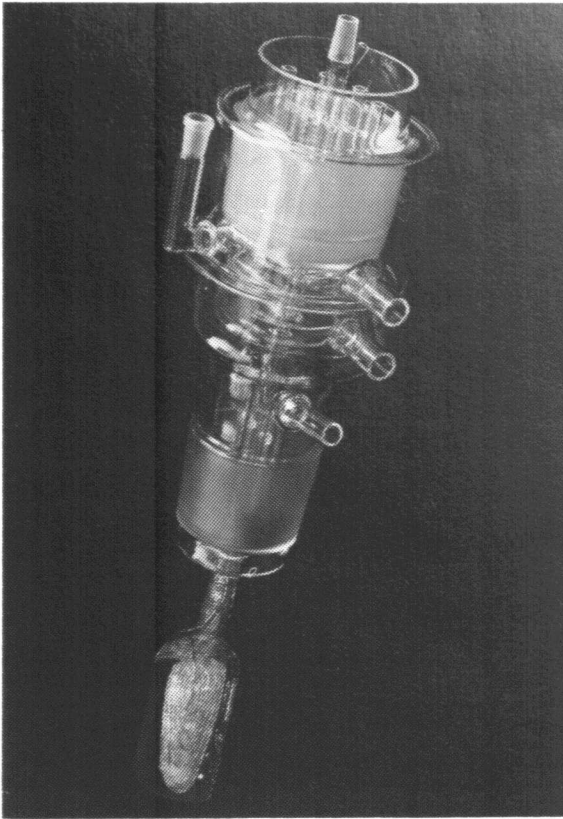


Bild IIa: Zusammengesetzter Impfkopf mit Meßzelle einschließlich montierter, das Wasserbad - zwecks zerstörungsfreiem Aufschmelzen der Substanz nach der Messung - ergänzender Gradientenheizung.

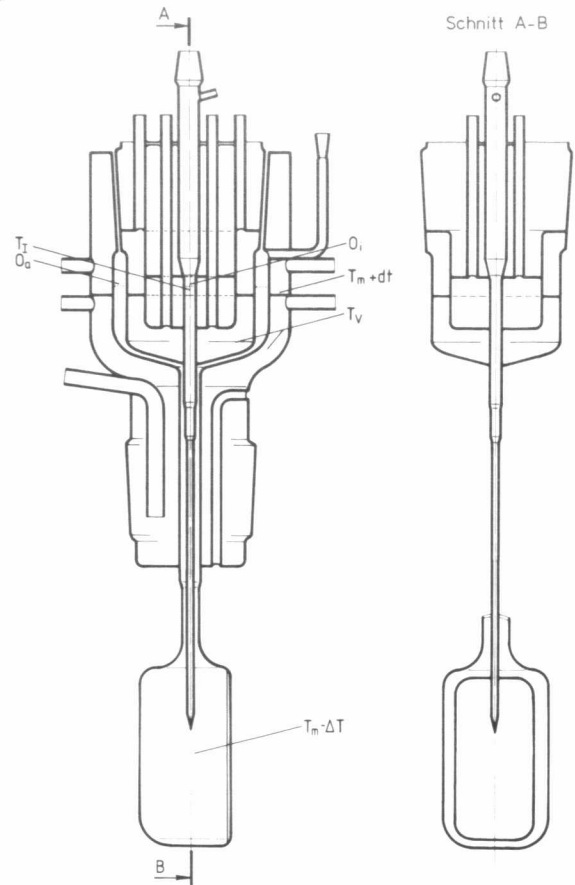


Bild IIb: Funktionsskizze des Impfkopfes mit Meßzelle. SCN-Oberfläche bei  $O_a$  bzw.  $O_i$ ; Temperaturzonen  $T_m + dT$ ,  $T_v$  und  $T_m - \Delta T$  siehe Text.

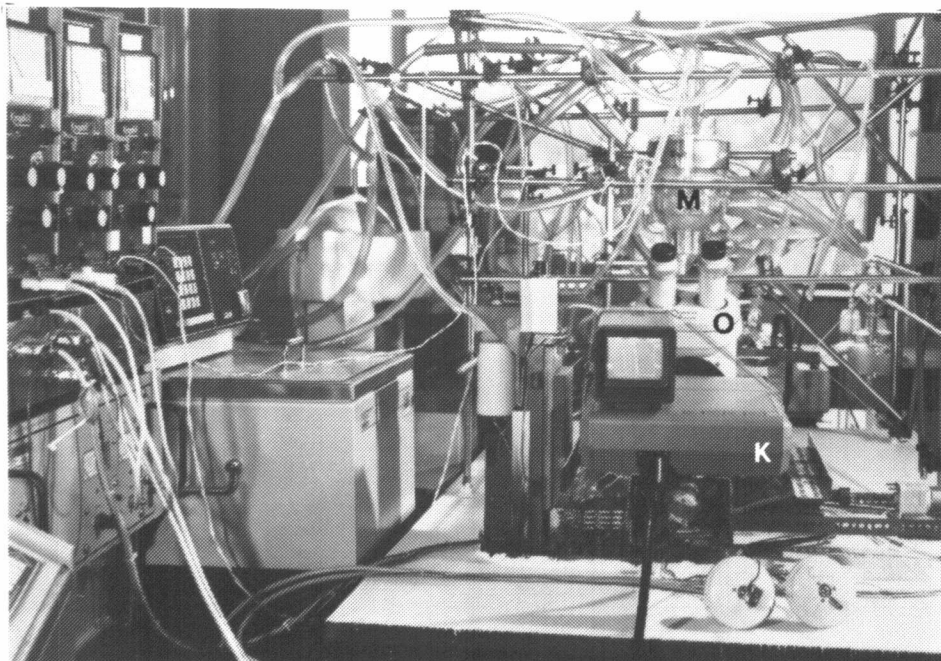


Bild III: Im Vordergrund High-Speed-Videokamera K mit Mikroskopoptik O, nachfahrbar dem innerhalb der Meßzelle M im Hintergrund vorwärtseilenden dendritischen Spitzenbereich.

flächenenergie oder die der Anlagerungskinetik das primär steuernde Element darstellt.

### Weg zum Ziel

Die genannten Aufgabenstellungen zeichnen den Weg sehr genau vor. Die Dynamik obiger Spitzenpulsation läßt sich nur durch begleitende Hochgeschwindigkeitsmikrographie aufzeichnen. Da die Orientierung dendritischen Wachstums gewöhnlich regellos erfolgt, ist dieses Unterfangen bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten so lange aussichtslos, solange Orientierung, Ausgangs- und Zielpunkt nicht vor Versuchsbeginn bekannt sind. Um dies zu erreichen, konstruierten wir eine Meßzelle, die dies durch eine von uns entwickelte, spezielle Impftechnik ermöglicht, Bilder I und II. Im oberen, inneren Impfkopf wird bei  $T_I$  ein geeignet orientierter dendritischer Impfling mittels Keimbildung, -selektion und Justage erzeugt und zwecks iterativer Benutzung bereitgehalten, um kraft eines geeigneten Wachstumsventils  $T_V$  mit  $T_m - dT \leq T_V \leq T_m + dT$  zum gewünschten Zeitpunkt mit der richtigen Orientierung durch eine Temperaturentkoppelungszone in die Kapillare innerhalb der vorunterkühlten, sich bei  $T_m - \Delta T$  im Temperaturgleichgewicht befindlichen Schmelze der Meßzelle zu wachsen.

Solchermaßen leicht optisch einfangbar, wird der dendritische Spitzenbereich während des weiteren Wachstums durch die eigentliche Meßkapillare mit stufenförmiger diffusiver Auslenkung, durch die anschließende Helix mit räumlicher Auslenkung und während des darauffolgenden freien Wachstums mittels einer High-Speed-Videokamera mit Mikroskopoptik verfolgt. Dies geschieht, indem Kamera, Optik und Beleuchtung, auf einem elektrisch verfahrbaren 3-Achsen-Koordinatentisch montiert, aufgrund des visuellen Eindrucks auf dem Monitor manuell mit Hilfe von Joystics dem Spitzenbereich nachgefahren werden, Bild III. Gemäß der Vorwahl der Orientierung und damit zudem der Wachstumsrichtung freien Wachstums erfolgt auch letzteres weitgehend in der Nähe der Schärfentiefebene der Fokussierungsruhestellung, ansonsten wäre, abgesehen von stereographischen Abbildungsfehlern, eine ausreichende begleitende Nachfokussierung bei den hohen Wachstumsgeschwindigkeiten nicht möglich.

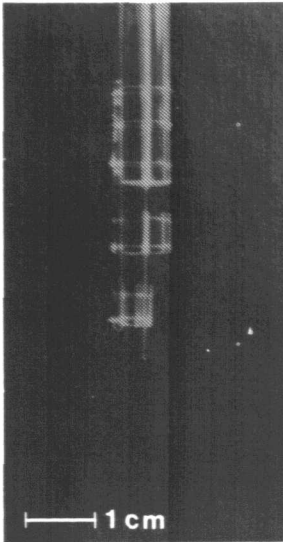


Bild IV: Meßkapillare ohne Helix als Verlängerung der Kapillare in Bild I.

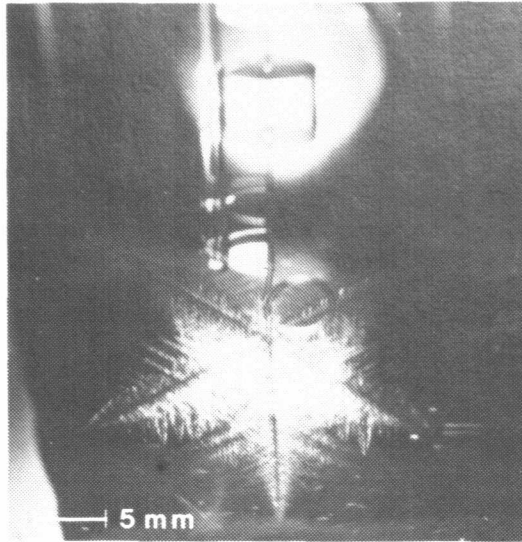


Bild V: Meßkapillare mit Helix und bereits makroskopischem Dendritenstern nach der Messung.

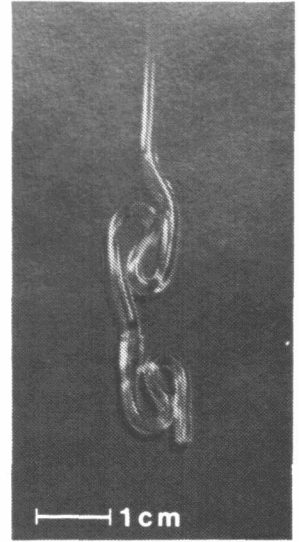


Bild VI: Meßkapillare mit doppelschlaufenförmiger räumlicher Auslenkung;  $\lambda, D$ -Wand  $\propto 5 \cdot \lambda, D$ -SCN gefolgt von  $\lambda, D$ -Wand  $\propto 0,8 \cdot \lambda, D$ -SCN.



Bild VII: Spezieller Probenhalter, dessen unteres Meßröhrchen in einer Glove-Box mit nur einem Tropfen Meßsubstanz beschickt werden kann.

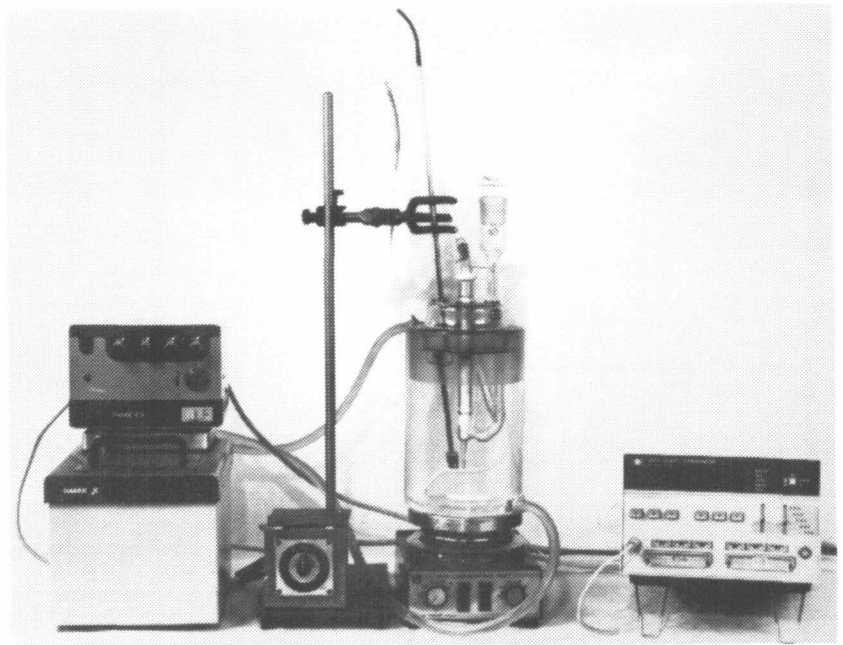


Bild VIII: Probenhalter eingebaut in ein Mantelgefäß, dessen Mantel von thermostatisiertem Wasser durchströmt wird. Dessen Regelschwankungen werden geglättet über ein magnetgerührtes Wasserbad im Inneren. Die Liquidus-Solidus-Messung erfolgt durch mikroskopische Beobachtung.

Um geringste Erhabenheiten in der Spitzenstruktur zu verdeutlichen, wählten wir eine die Strukturebene leicht streifende Beleuchtung im Rahmen einer Durchlichtdunkelfeldbeleuchtung, um einen guten Objektkontrast zu erhalten. Als Beleuchtungsquellen setzten wir Kaltlichtquellen ein, deren Infrarotabsorptionssysteme wir um etwa zwei Zehnerpotenzen verbesserten. Gute mikroskopische Fokussierung trotz der vorhandenen Gebäudeerschütterungen und apparativer Schwingungen erforderte die Entwicklung besonderer Problemlösungen, so die von Wasserpulsationsgasdruckstoßdämpfern der Thermostatenkreisläufe und die einer speziellen zweistufigen Schwingungsentkoppelung des Gesamtaufbaues gegenüber dem Gebäude, welche eine Dämpfungsankoppelung vermeidet.

Die Meßkapillare sei zunächst veranschaulicht anhand einer der zahlreichen Modifikationen ohne Helix in Bild IV und mit Helix und anhängendem, bereits makroskopisch ausgebildetem Dendritenstern in Bild V. Wie zu erkennen, werden die einzelnen Zonen unterschiedlicher diffusiver Auslenkung durch die Wahl von durchsichtigen Materialien unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  und -diffusivität  $D$  bei gleicher Unterkühlung  $\Delta T$  erzeugt. Kapillareninnenwand und Diffusionszonen müssen - dem dendritischen Spitzenradius und der lateralen Diffusionslänge entsprechend - wirkungsvoll handschuhartig den Spitzenbereich umgeben; hieraus resultieren Innendurchmesser zwischen 0,2 und 0,5 mm. Obige Materialien müssen so gewählt und präzise bearbeitet sein, daß optische Sprünge oder unscharfe Zonen während der Verfolgung vermieden werden. Ebenso sollte die Kapillareninnenwand durchgehend gleich benetzbar, inert und stufenfrei sein. Als Materialpaarungen verwendeten wir Duranglas/Plexiglas mit 1  $\mu\text{m}$  dicker Polyurethaninnenbeschichtung oder aber Duranglas/SCN-Schmelze selbst, wobei die durchgehende Innenwand durch einen extrem dünnwandigen, speziell angefertigten Teflonschlauch erzielt wurde. Die Verlängerung des Mikrominiaturlaufschlauches wurde weiterführend zu der genannten Helix geformt.

Auf diese Weise konnten sämtliche Experimente an jeweils identischem Dendriten identischer Unterkühlung durchgeführt werden. Obige Paarungen ergeben  $\kappa$ - und  $D$ -Sprünge  $\approx 1:5$ , wohingegen Teflon bzw. Polyurethan  $\kappa, D$ -Werte  $\approx \kappa, D_{\text{SCN}}$  besitzen. Wie auf den Bildern IV und V ebenfalls zu erkennen, haben wir uns nicht auf axiale Diffusionsstufen beschränkt,

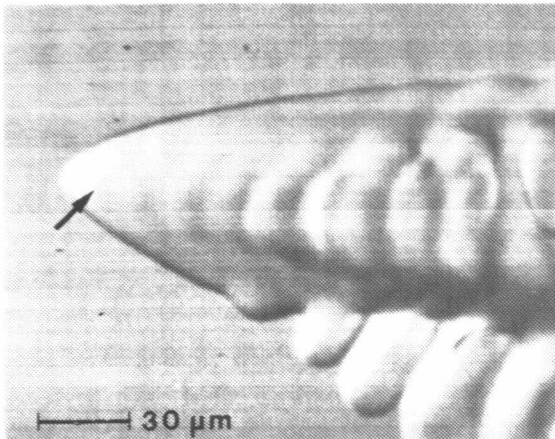


Bild IXa: Die Randkontur des dendritischen Spitzenbereichs erscheint bei  $\Delta T = 0,90$  K noch glatt, die Seitenäste dieses Bereichs können lediglich durch streifende Beleuchtung von links verdeutlicht werden. Der erste Seitenast entsteht in Pfeilrichtung.

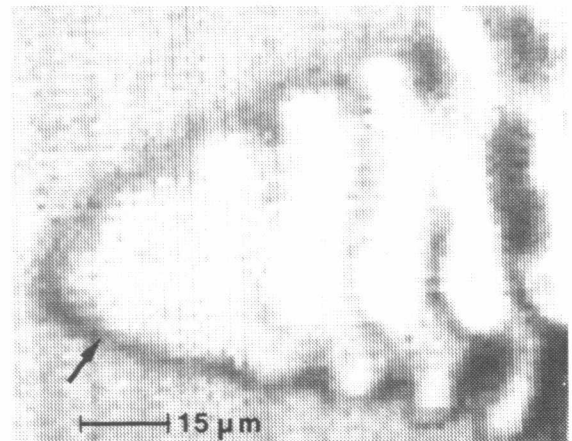
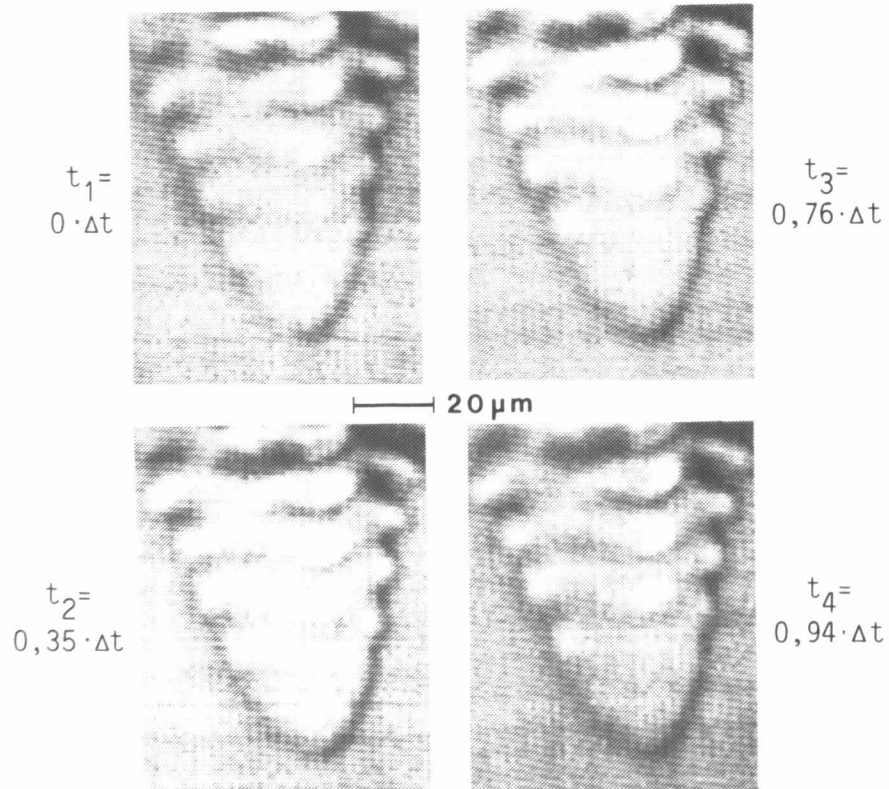


Bild IXb: Bei  $\Delta T = 1,38$  K sind die "frontalen" Seitenäste auch bereits in der Randkontur deutlich zu erkennen. Der erste Seitenast entsteht wiederum in Pfeilrichtung.



Bildreihe X: Pulszyklus der frontalen Spitze als Prozeß bereits dort entstehender Seitenäste bei  $\Delta T = 1,38$  K, Zykluszeit  $\Delta t = 0,035$  s.

sondern haben auch eine Stufe derart verwannt, daß die Diffusivität zur Rechten des Dendriten eine andere ist als zur Linken, um auf eine an gleichem Dendriten möglicherweise unterschiedliche Seitenastausbildungsfrequenz hin zu untersuchen. Die Herstellung der Glas/Plexiglaskapillaren stellte uns vor extreme Anfertigungsprobleme, welche wir durch die Entwicklung einer speziellen Gußtechnik lösten, die die gezielte Erstarrung einer Plexiglasschmelze von innen nach außen gestattet.

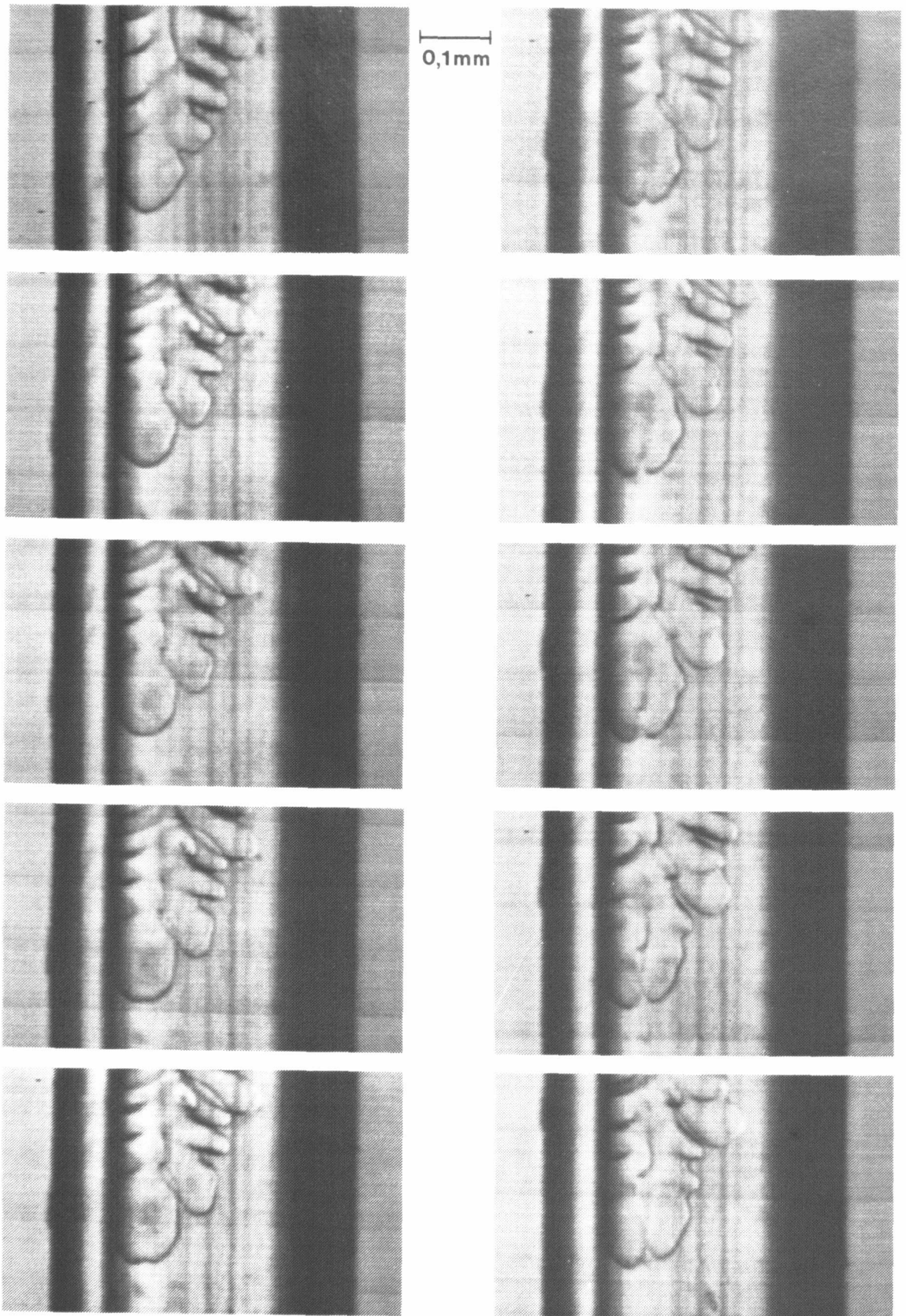
Als durchsichtige Modellsubstanz für metallische Kristallisationsvorgänge verwendeten wir Succinonitril (SCN) aufgrund seines Wertes für  $d = \Delta S_{1-s}/R \approx 1$  und seiner dem Wasser/Eis-System ähnlichen optischen Beschaffenheit. Bekanntermaßen führen bereits geringste Verunreinigungen im ppm-Bereich zu wesentlichen Wachstumsänderungen aufgrund echten Legierungsverhaltens mit gekoppelten Wärme- und Materialdiffusionsfeldern. Die Reinheit der Substanz spielte daher in unserem Falle eine Basisrolle. Entsprechender Aufwand wurde für ihre Reinigung und die der Apparatur betrieben. In einer Argon-Handschuhbox erzeugten wir durch 13-fache Niedertemperatur-Vakuumdestillation eine Substanz bislang unerreichter Reinheit mit einem Schmelzpunkt von  $58,130 \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$  und einer maximalen Restverunreinigung von  $< 0,1 \text{ ppm}$ . Zur Feststellung der Reinheit nach jedem Destillationsvorgang entwickelten wir die Apparatur gemäß Bildern VII und VIII, die hochpräzise Liquidus-Solidusmessungen an geringsten Substanzmengen (1 Tropfen) zwecks Vermeidung von Segregationseffekten unter Eigendampfdruck gestattet. Ergänzend wurde der Schmelzpunkt mit gleichem,  $\text{H}_2\text{O}$ -Triple-Punkt-geeichtem Quarzthermometer während der darauffolgenden Experimente innerhalb der Meßzelle überprüft.

## Ergebnisse

### Dendritische Spitzenoszillation

Periodische Oszillationen  $(\Delta R, \Delta v)/\Delta T$  der Dendritenspitze um einen stationären Mittelwert  $(\bar{R}, \bar{v})/\Delta T$  sind, in Erweiterung des bisherigen allgemeinen Erkenntnisstandes, bei Reinstsubstanz, also reiner Wärmediffusion, tatsächlich existent. Sie sind jedoch im optisch gut zugänglichen Be-





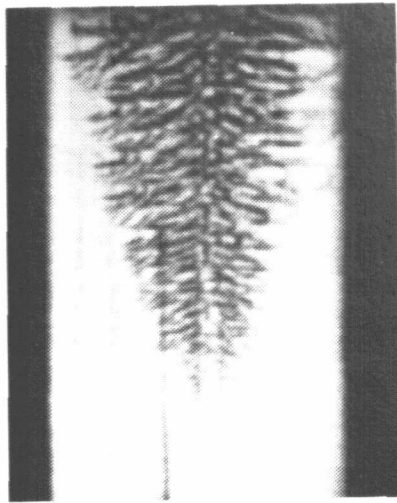
Bildreihe XII: Spitzenspaltung nach anfänglicher Verbreiterung,  $\Delta T = 0,45$  K.

reich kleinerer Unterkühlungen  $0 \text{ K} < \Delta T < 1,0 \text{ K}$  derart gering, in der Größenordnung 1 % , daß sie sich der Beobachtung mit üblichen Methoden bislang entzogen und erst durch unsere spezielle Beleuchtungstechnik erkennbar werden. Im Bereich zunehmender Unterkühlungen  $\Delta T \geq 1,0 \text{ K}$  treten sie zunehmend deutlich hervor, sind in diesem Bereich aufgrund der kleinen Dimensionen und hohen Geschwindigkeiten jedoch erst durch die von uns entwickelten Impf- und Nachfolgemethoden erfaßbar geworden.

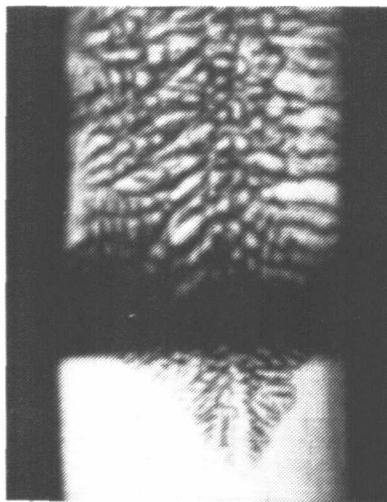
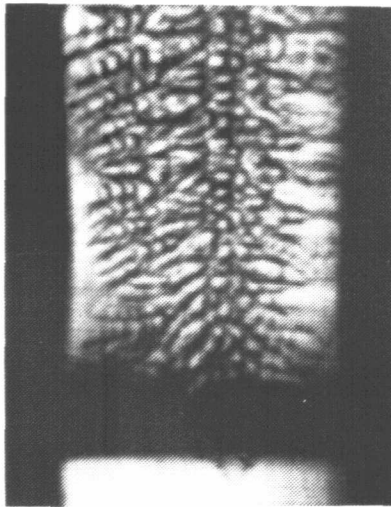
Die Frequenz der Spitzenoszillation ist identisch mit der der Seitenastentstehung; die gegenseitige Koppelung ist jedoch eine völlig andere als im Denkmodell bisher als möglich angenommen. Gemäß letzterem entwickeln sich infinitesimale Spitzenstörungen auf im wesentlichen glatt und formstabil bleibendem Spitzenbereich derart, daß erst in etwa  $2,5 \lambda$  Abstand von der Spitze die Seitenastausbildung beginnt. Die stabilisierende diffusive Wechselwirkung zwischen letzterer und der Spitze wird demgemäß in der Art einer schwachen alternierenden Drift der primär formstabilen Spitze angenommen. Die Experimente zeigen jedoch folgendes: Die Seitenäste entstehen im gesamten Unterkühlungsbereich unter gleichbleibendem bekannten  $\Delta T$ -abhängigen Abstand zueinander bereits an der Spitze selbst, vgl. Bilder IXa und b. Wirkungsprinzip sind nicht sich entwickelnde Störungen. Vielmehr pulsiert die Spitze in der Art, daß sie in der aufgeweiteten Phase eines jeden Pulses durch beginnende Einschnürung in unmittelbarer Spitzennähe beginnende Seitenäste zurückläßt, s. Bildreihe X. Seitenastentstehung und Spitzenpulsation sind also unterschiedliche Aspekte eines einheitlichen Vorganges verbunden mit, je nach Unterkühlung, deutlicher Frontalformvariation. Der Spitzenradius  $R(\Delta T)$  oszilliert bei einer mittleren Wachstumsgeschwindigkeit  $\bar{v}(\Delta T)$  während eines Seitenastentstehungszyklus' um  $\bar{R}(\Delta T)$  mit der Amplitude  $\Delta R(\Delta T)$  gemäß Tabelle XI:

$\Delta T$ [K]	$\bar{v}(\Delta T)$ [mm/s]	$\bar{R}(\Delta T)$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta R(\Delta T)$ [% $\bar{R}(\Delta T)$ ]
1,13	0,23	9,6	2,6
1,26	0,31	8,4	4,7
1,38	0,41	6,6	11,3 vgl. Bildr. X
1,63	0,63	5,0	12,6

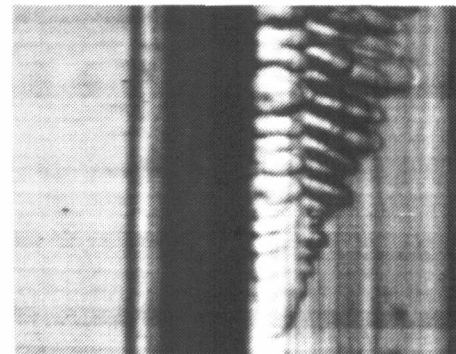
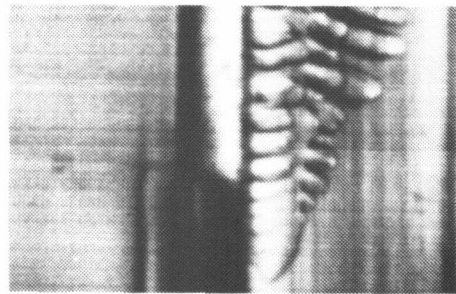
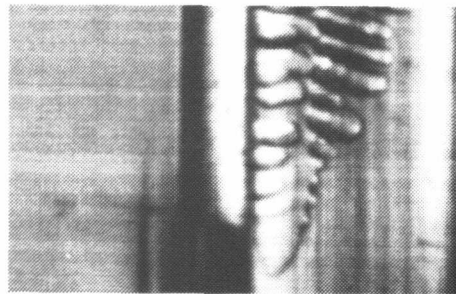
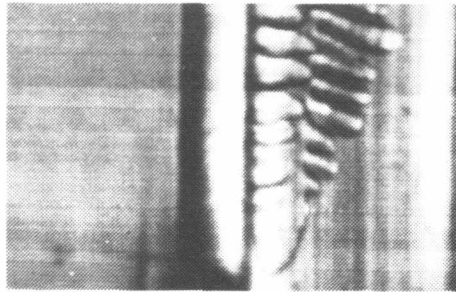
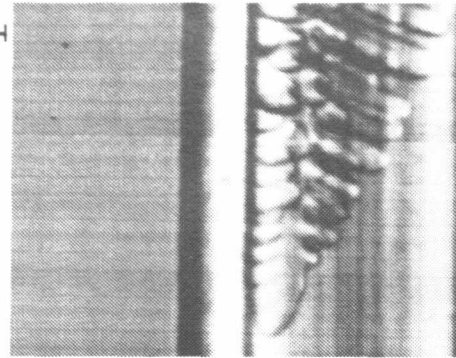
Demgemäß kann das bisherige störungstheoretische Konzept der "Dynamischen Stabilitätshypothesen" nicht aufrecht erhalten werden.



0,1 mm 0,1 mm



Bildreihe XIII: Dendritisches Wachstum bei oberer circular lateral Diffusionsfeldgradientenverstärkung,  $\Delta T = 1,80$  K.



Bildreihe XIV: Bei unterer linksseitiger Verstärkung,  $\Delta T = 0,85$  K.

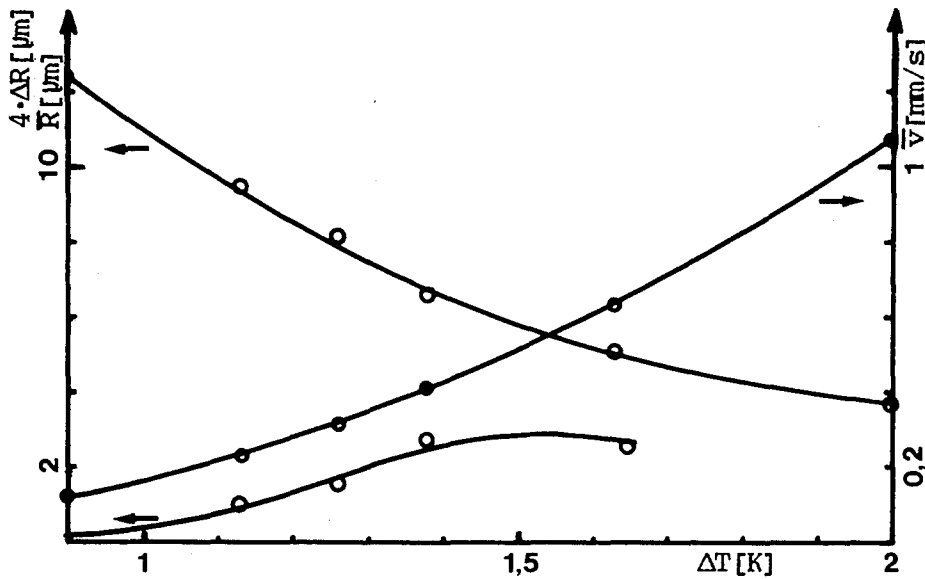


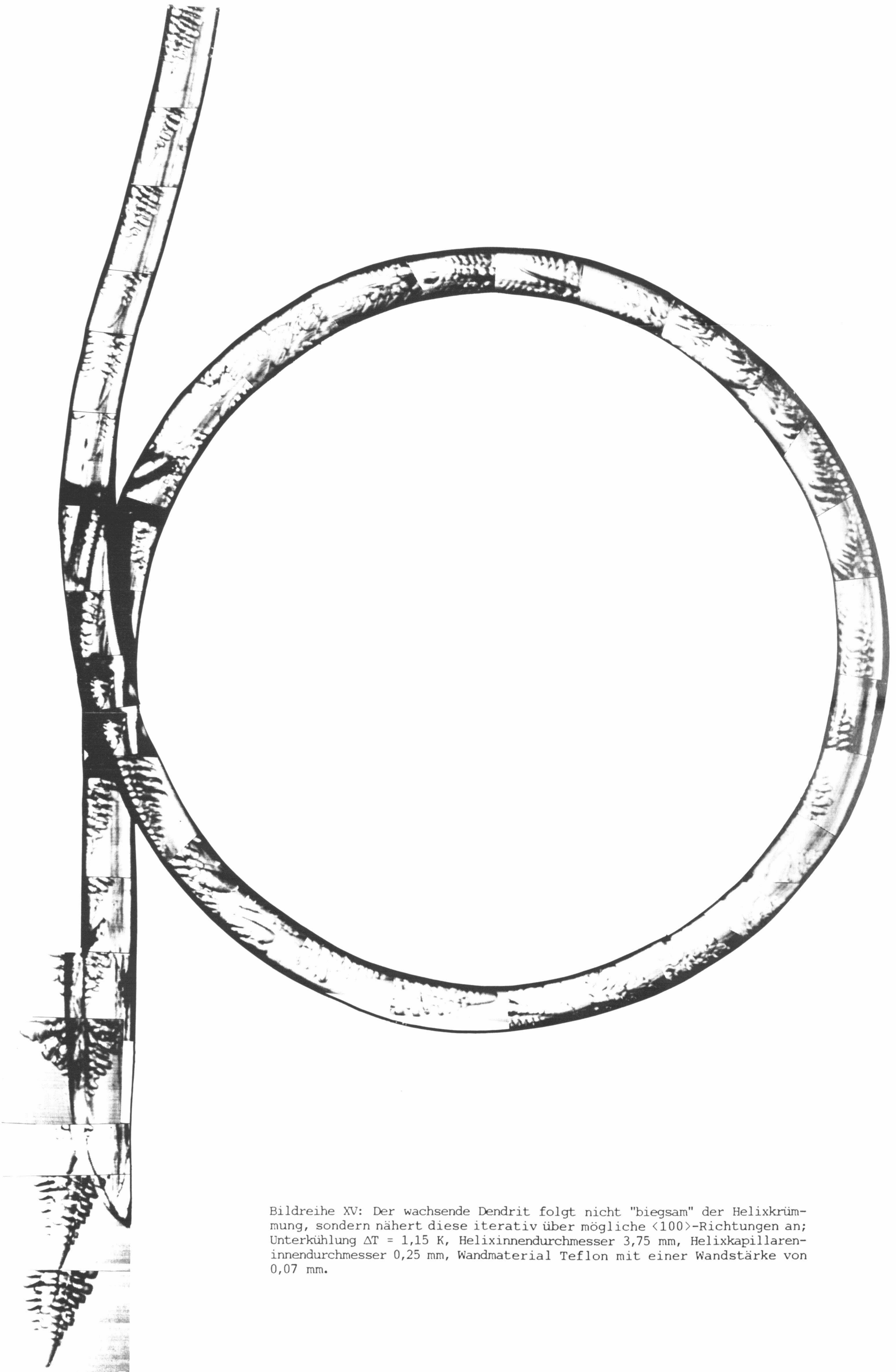
Diagramm XI:  $\bar{v}$ ,  $\bar{R}$  und  $\Delta R$  als Funktion von  $\Delta T$ .

### Spitzenspaltung

Spitzenspaltung wurde bei freiem Wachstum nicht beobachtet. Bei unfreiem Wachstum innerhalb einer Kapillaren wurde es bei Unterkühlungen  $0,13 \text{ K} \leq \Delta T \leq 2,13 \text{ K}$  mehrfach beobachtet und dokumentiert, vgl. Bildreihe XII. Der Mechanismus ist jedoch ein völlig anderer als im Denkmodell bislang angenommen. Gemäß letzterem führt die Spitzenspaltung zur Orientierungs-, Form- und Regellosigkeit.

Das Experiment zeigt Folgendes: Trifft ein Dendrit geneigt auf eine Grenzfläche, so versucht er dennoch seine  $\Delta T$ -abhängige Form- und Seitenastausbildung und deren Orientierung aufrecht zu erhalten. Bei geringen Neigungswinkeln gelingt dieses unter Verbreiterung der anliegenden Spitze. Wird der Winkel zu groß bzw. kommen mikroskopische Hindernisse hinzu, so weicht er auf ein anderes Verhalten aus. Statt einer weiteren Verbreiterung, verbunden mit dem möglichen Verlust der Grundform und deren Orientierung, bleibt die frontale Spitze selbst zugunsten raum- und orientierungsbegünstigter frontaler Seitenäste - siehe oben - zurück, die ihrerseits über ihre nächstmöglichen Seitenäste dann neue, nunmehr begünstigte Spitzen in ursprünglicher Richtung ausbilden. Dieses geschieht selbst dann, wenn die ursprüngliche Spitze rein diffusiv bevorteilt ist.

Diese Spitzenspaltung ist also nur eine scheinbare - aufgrund der bisher unbekanntenen frontalen Seitenastentstehung - und zu deuten nicht als ein Schritt hin zur Regellosigkeit, sondern im Gegenteil als ein notwendiger



Bildreihe XV: Der wachsende Dendrit folgt nicht "biegsam" der Helixkrümmung, sondern nähert diese iterativ über mögliche  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen an; Unterkühlung  $\Delta T = 1,15$  K, Helixinnendurchmesser 3,75 mm, Helixkapillareninnendurchmesser 0,25 mm, Wandmaterial Teflon mit einer Wandstärke von 0,07 mm.

Schritt über Duplikation hin zur Form- und Orientierungsbeharrung. Sie ist weiter zu deuten als eine Steuerungsdominanz der Anisotropiekräfte über rein diffusionsgradientenbedingte Anlagerung.

#### Diffusive Auslenkung

Realisiert wurden eine etwa 5fache circuläre, laterale Verstärkung des originären dendritischen Diffusionsfeldgradienten, in gleicher Höhe eine halbcirculäre laterale sowie eine näherungsweise frontale Verstärkung. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

In allen Fällen bleibt im Bereich  $0,13 \text{ K} \leq \Delta T \leq 2,63 \text{ K}$  die kristalline Orientierung des Dendriten, insbesondere durch Vergleich der Anfangs- und Endorientierung, erhalten. Form und Seitenastentstehung bleiben in ihrem Grundcharakter und orientiert erhalten, jedoch unter diffusiv bedingt stark schwankender Ausbildung, Bildreihen XIII und XIV. Die reine Zunahme fester Phase erfolgt unter der Nebenbedingung der dendritischen Musterbildungs- und Orientierungsdominanz unter Nutzung möglicher  $\langle 100 \rangle$ -Orientierungen naturgemäß in Richtung des stärksten Diffusionsgradienten. Wir beobachteten jedoch in keinem Falle planares oder chaotisches Wachstum; ergänzend wurde im Falle halbcirculärer lateraler Gradientenverstärkung keine seitenunterschiedliche Seitenastausbildungsfrequenz festgestellt.

#### Räumliche Auslenkung

Räumliche Auslenkung erfolgte im Bereich  $0,13 \text{ K} \leq \Delta T \leq 3,13 \text{ K}$  bei unterschiedlichem  $\Delta T$  jeweils unter drei verschiedenen diffusiven Nebenbedingungen. Im Falle der bereits erwähnten Helix hatte die umgebende Wand SCN-ähnliche  $\kappa, D$ -Werte. Weitere Versuche wurden mit doppelschlaufenförmiger Auslenkung vorgenommen, Bild VI; hierbei hatten die umgebenden Duran- bzw. Hart-PVC-Wände 5-fach höhere bzw. 0,8-fach niedrigere  $\kappa$ - und  $D$ -Werte.

Hervorstechendes Ergebnis ist, daß der Dendrit in allen Fällen in der

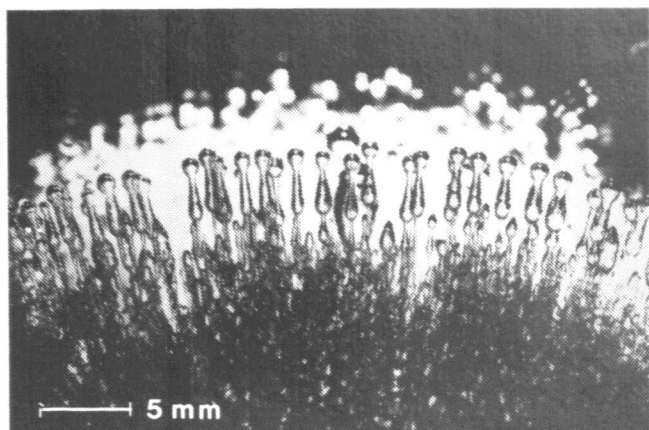


Bild XVI zeigt Argonkanäle senkrecht auf von unten nach oben fortschreitender ellipsoider Erstarrungsfront.

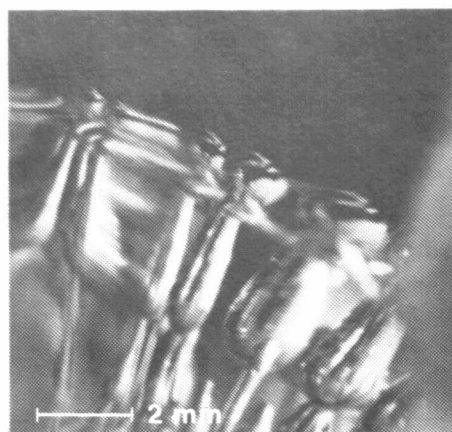


Bild XVII zeigt deren oberen Bereich strukturiert durch  $\langle 100 \rangle$ -Grenzflächenanisotropiekomponenten.



Bild XVIII zeigt analog strukturierte Köpfe längerer Lunker.



Bild XIX zeigt oben Facettenflächen kleiner Lunker, darunter deren beginnendes Einfallen zur Form links.



Bild XX: Späteres Stadium als Bild XIX Mitte mit bereits ausgeprägterer Struktur.

gleichen Orientierung herauswächst wie er hineingewachsen ist; dies wird besonders schön deutlich im Falle der Helix, Bildreihe XV. Die unterschiedlichen  $\lambda, D$ -Wandwerte spielen eine nebensächliche Rolle und wirken sich lediglich in unterschiedlichen Formauslenkungen und Wachstumsgeschwindigkeiten während der Auslenkungsstrecken aus. Bei kleinen Unterkühlungen und 0,8-fachen  $\lambda, D$ -Wandwerten kann sogar - bei gleichbleibendem Endergebnis - das Zwischenstadium einer Zelle auftreten. Der Wirkungsmechanismus des Geschehens ist bereits aufgrund der Schilderungen in den vorhergehenden Kapiteln klar; er ist wirkungsgleich einer iterativen Wandreflexion, wobei die  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen die Ein- und Ausfallrichtungen bilden. Vorübergehende Spitzenspaltungen, auch im zellen-nahen Bereich, sind hierbei das übliche.

Dominiert bei der dendritischen Musterbildung und -beharrung die Anisotropie der Grenzflächenenergie oder die der Anlagerungskinetik?

Diese Frage läßt sich im direkten Experiment nicht klären, da naturgemäß Wachstum mit Grenzflächen und Anlagerung verbunden ist und sich nicht einer der beiden Untersuchungsfaktoren abkoppeln läßt. Der Umstand, daß dendritisches Wachstum gegen und entlang geneigter, verstärkt wärmeableitender Flächen nicht direkt den diffusiv begünstigten Weg unter Muster- und Orientierungsverlust geht, sondern ihn indirekt unter vorrangiger Muster- und Orientierungserhaltung geht, ist zwar ein naheliegender, aber kein hinreichender Hinweis darauf, daß damit gleichzeitig auch nicht eine Anisotropie der Anlagerungskinetik die dominierende Rolle spielen kann.

Wir haben uns daher ein Analogieexperiment ausgedacht, bei welchem die Musterbildung einer Grenzfläche nicht kinetisch-anlagerungsbedingt sein kann: Wir erzeugten bei von oben nach unten rückschmelzender Front einer zuvor einkristallin dendritisch erstarrten SCN-Argon-Legierungsschmelze durch geschicktes Steuern des Prozesses an der Phasengrenze trotz des Auftriebes haftende Argonblasen. Bei nunmehr erfolgreicher einkristalliner planarer Erstarrung der Restsolidusphase von unten nach oben, konnte der Prozeß mit Wachstumsgeschwindigkeiten von 0,05 bis 0,15 mm/min so gesteuert werden, daß diese Blasen nicht eingebaut wurden oder aufstiegen,



sondern daß sie, sich langsam verzehrend, mit fortschreitender Erstarrungsfront Kanäle mit Durchmessern von 0,1 bis 1,0 mm, Bild XVI, hinterließen. Diese Kanäle haben trotz rundender Grenzflächenkräfte der Blasen am bewegten Anlagerungsrand der dendritischen, philipsschraubenzieherähnlichen Grundform ohne Seitenäste sehr ähnliche Oberflächen, Bild XVII; bei der Entstehung dieser Oberflächen besitzt die Anlagerung jedoch keine Komponente in Oberflächenrichtung, es zeigt sich also das formbildende Element der anisotropen materialeigenen Grenzflächenkräfte. Unter materialentwicklungswissenschaftlichem Aspekt erscheint dieses Experiment schwerelosigkeits(= $\mu$ g)relevant.

Ganz analoge, noch aussagekräftigere Experimente wurden durch gezielte Lunkerbildung, also ohne gegenwirkende Blasengrenzflächenkräfte, bei der Erstarrung einkristalliner Reinstsubstanz gemacht; längliche Lunker zeigen dieselbe Philipsschraubenzieherform in verstärkter Ausbildung, Bild XVIII, kleine Lunker zeigen gleichorientierte, facettierte rhombische Form, Bilder XIX und XX. Bild XIX zeigt gleichzeitig den Übergang von letzterer zur Philipsschraubenzieherform durch beginnendes Einfallen der Facetten. Der Umstand, daß sich hier trotz des Wegfalls o.g. Kräfte ganz ähnliche und nicht völlig hypertrophierte Formen bilden, verdeutlicht das formbeharrende Element der anisotropen Grenzflächenkräfte.

Natürlich ist mit diesen Experimenten nicht bewiesen, daß wenn Diffusion in Richtung auf die formbetrachtete Oberfläche das wachstumsratenbestimmende Element wird, eine Anisotropie der Anlagerungskinetik nicht auch die Formbildungsdominanz übernimmt. Es ist aber ein Hinweis darauf gegeben, daß ohne Mitwirkung ihrer Anisotropie eine entsprechende Musterbildung von mikro- bzw. makroskopischen Objekten atomar rauher Grenzfläche - bei submikroskopischen Keimen deutet ohnehin die theoretische Behandlung auf eine grenzflächenanisotropiebedingte Musterbildung - denkbar ist. Gemeinsam mit den Auslenkungsexperimenten und jüngst veröffentlichten Monte-Carlo-Simulationen zum allgemeinen diffusionslimitierten Kristallwachstum, in denen zwecks Berücksichtigung von anisotropen Grenzflächenkräften ein krümmungsabhängiger Anlagerungskoeffizient eingeführt wird, liegt jedoch der Schluß nahe, daß primär die Anisotropie der Grenzflächenenergie im Sinne der ASP-Hypothesen die dendritische Musterbildung steuert.

## 2. Einleitung und Zielsetzung

Dendritisches Kristallwachstum erfolgt selbstorganisierend, d.h. unabhängig von zufälligen Anfangsbedingungen stellt sich bei gleicher Unterkühlung  $\Delta T$  und, oder Konzentration  $\Delta C$  der Schmelze stets derselbe Arbeitspunkt - also dasselbe Wertepaar von mittlerem Spitzenradius  $\bar{R}$  und mittlerer Geschwindigkeit  $\bar{v}$  des Dendriten,  $(\bar{R}, \bar{v}) = f(\Delta T, \Delta C)$  - und dieselbe mittlere Dendritenmorphologie ein.

Daraus ergeben sich die Fragen, wo liegen diese bestimmten Arbeitspunkt-werte und wie sehen die zugehörigen Morphologien aus, auf welche Weise werden sie aufgefunden bzw. ausgebildet, wie werden sie aufrechterhalten.

Die unterschiedlichen theoretischen, besonders intensiv in den letzten Jahren weiterentwickelten Wachstumsmodelle sagen auch unterschiedliche Arbeitspunkte voraus, und so konzentrierte sich die experimentelle Überprüfung bisher auf Arbeitspunktmessungen. Nachdem sich die Gruppe der "Maximalen Geschwindigkeitshypothesen" als nicht zutreffend herausgestellt hatte, wurde sie von der ebenfalls in sich weit differenzierten Gruppe der "Dynamischen Stabilitätshypothesen" (DS-Hypothesen) abgelöst. Es wurden eng tolerierte Arbeitspunktvorhersagen gemacht, deren Überprüfung hohe experimentelle Anforderungen stellte. So führten wir in einer vorausgegangenen Arbeit, Lappe 1980, mit neuartiger Impf- und Meßtechnik hochpräzise  $R, v$ -Messungen durch, um die Vorhersagen einer fortgeschrittenen, von Langer und Müller-Krumbhaar ausgearbeiteten Theorie dieser Gruppe, Langer und Müller-Krumbhaar 1978 und Langer 1980, zu überprüfen ( $R$  = Dendritenspitzenradius,  $v$  = Erstarrungsgeschwindigkeit).

Das Ergebnis war verblüffend: Einerseits wurden die  $\bar{R}, \bar{v}$ -Vorhersagen in guter Näherung bestätigt, andererseits lösten weitergehende experimentelle Beobachtungen starke Zweifel an dem den dynamischen Stabilitätshypothesen zugrundeliegenden Wirkungsmechanismus aus: Gemäß diesen Hypothesen erfolgt die Selbststabilisierung auf den "marginal" stabilen Arbeitspunkt in begleitender alternierender thermosolutaler Wechselwirkung zwischen Dendritenspitze und Seitenästen über das umgebende Diffusionsfeld, wobei nichtlineare Effekte 2. Ordnung eine wesentliche Rolle

spielen. Eine sehr kleine Störung dieses Diffusionsfeldes müßte also zum Zusammenbruch der Selbststabilisierung und der dendritischen Musterbildung führen. Wir beobachteten jedoch eine erstaunliche Stabilität gegenüber auslenkenden Diffusionsfeldern, Näheres siehe Lappe 1980 und 84.

Dies führte zu unserer Erkenntnis, daß nicht jener Wechselwirkungsprozeß der entscheidend steuernde Träger dendritischer Selbststabilisierung sein könne, sondern, daß dies vielmehr dem Kristall selbst innewohnende Eigenschaften sein müssen, die grenzflächen- und anlagerungsaktiv über die Form- und Musterbildung auch das umgebende originäre Diffusionsfeld entscheidend in der Wechselwirkung mit der weiteren Umgebung vorbestimmen und damit zur stabilen Arbeitspunkt- und Mustereinstellung sowie -aufrechterhaltung führen. Als formgebende und -erhaltende kommen nur anisotrop wirksame Eigenschaften in Frage, dies sind in erster Linie anisotrope Grenzflächenenergie und Anlagerungskinetik, dann auch anisotrope Kristallisationsenergie und Wärmeleitfähigkeit. Weitergehende Überlegungen führten zu unserem ASP-Konzept (Anisotropy Governed Shape Preserving), Lappe 1984.

In der Tat zeigte dann die weitere Entwicklung der DS-Hypothesen, daß die rein störungstheoretische Behandlung des dendritischen Kristallwachstums mit dem damit einhergehenden vermeintlich primär stabilisierenden begleitenden alternierenden Diffusionsprozess entgegen früheren Aussagen nicht zu stabilen Lösungen führt, interessanterweise obwohl sie die reinen Arbeitspunktwerte gut vorhersagt.

Angeregt durch unsere Arbeiten entstand nun eine Fülle theoretischer Arbeiten, die teils den Einfluß einer Anisotropie der Grenzflächenenergie, teils der Anlagerungskinetik in die DS-Theorien einbrachte. Hier sei z. B. auf die Arbeiten von Kessler, Koplik, Levine und Brower 1984 und 85, Langer 1986, Hong und Langer 1986 und Barbieri, Hong und Langer 1987 verwiesen. Der von uns vorhergesagte Einfluß von Anisotropie als nicht nur richtungsgebendem, sondern auch entscheidend die Selbststabilisierung bewirkendem Faktor wurde hierin zwischenzeitlich allgemein anerkannt. Die theoretischen Arbeiten sind jedoch in einem so frühen Stadium, daß bislang unklar ist, ob die Anisotropie der Grenzflächenenergie oder der Anlagerungskinetik oder ob beides zusammen, evtl. in

wechselseitiger Abhängigkeit, das Entscheidende ist. Weiterhin ist unklar, welchen Einfluß die Stärke der jeweiligen Anisotropie hat und wie der eigentliche Wirkungsmechanismus ist. Ob z.B. eine zwar zwingend notwendige, aber als mit infinitesimal von Null verschieden ausreichend große Anisotropie im Sinne einer Triggerung oder Selektion der Stabilitätsmoden die Selbststabilisierung bewirkt, oder ob sie, wie wir meinen - siehe Lappe 1984 -,  $\Delta T$ -abhängig zusammen mit einer  $\Delta T$ -abhängigen Grenzflächenenergie neben der Spitzenbasisform auch die Seitenastausbildung als "Stabilitäten" im Gegensatz zu ihnen als "Instabilitäten" nach den reinen DS-Hypothesen vorgibt und so von vornherein nur bestimmte stabilitätsunterstützend wirksam werdende Stabilitätsmoden angreifbar werden läßt.

Auch steht letztlich die Frage im Raume, ob die Anwendung der ursprünglichen (im Sinne von infinitesimalen Störungen) Störungstheorie an sich, wenn auch die Modenwahl selbst weich oder hart anisotropieselektiert erfolgt, im Sinne der Beschreibung eines Stabilität schaffenden Wirkungsprinzips beim dendritischen Wachstum angebracht ist, oder ob ein aus anderen Gründen stabil wachsendes dendritisches Gebilde eben auch bei geeigneter anisotropieerweiterter störungstheoretischer Behandlung als stabil gegenüber infinitesimalen Störungen bestätigt wird. Die Nähe zur Anwendung der Störungstheorie beim Übergang von planaren zu zellularen Fronten ist ebenso wie die gute  $\bar{R}$ ,  $\bar{v}$ -Vorhersage durch den marginal stabilen Punkt über die Konstante  $\sigma^*$  - siehe Langer und Müller-Krumbhaar 1978 und Langer 1980 - sicherlich kein Zufall. Auch ist die Bedeutung der Störungstheorie in ihrer Fähigkeit bei geeigneter Erweiterung gegenüber infinitesimalen Störungen stabile Moden oder Konfigurationen zu beschreiben allgemein anerkannt. Aber ebenso herrscht allgemein eine gewisse Ratlosigkeit, wenn sie als Stabilität schaffendes Wirkungsprinzip angewandt wird. Ein physikalisches Prinzip, warum die Natur in diesem Bereich die stabilen und nicht die instabilen Formen bevorzugt, wird daraus nicht ersichtlich.

Wir haben 1984 in unserem ASP-Konzept dargelegt, daß man möglicherweise einen Schritt weiterkommt, wenn man bedenkt, daß in den sogenannten Stabilitätsparameter  $\sigma^*$  über  $\sigma = \sigma^*$  typische Materialparameter eingehen - in jüngster Zeit wurde er auch um Anisotropiefaktoren erweitert - und

er daher ungeachtet seiner störungstheoretischen Herkunft, die er auch nicht mehr zwangsläufig erkennen läßt, möglicherweise aufgrund von Materialeigenschaften und nicht aufgrund von entsprechend wirksamen Störungen stabile stationäre Formen beschreibt. In jüngster Zeit erschien die erste rein theoretische Arbeit von D.C. Hong und J.S. Langer 1986 (als preprint), die mittels WKB-Methoden und der Einführung von Grenzflächenanisotropie als singulärer Störung zu einer neuen Deutung von  $\sigma^*$  in der von uns angeregten Richtung kommt (WKB = Wentzel-Kramers-Brillouin).

Es wird offenbar, daß nunmehr die experimentelle Überprüfung von Wachstumsmodellen sich nicht mehr in der Messung von Mittelwerten von Radius, Geschwindigkeit und Gestalt erschöpfen kann, sondern an der Überprüfung des vorgeschlagenen Wirkungsmechanismus selbst angreifen muß, bzw. eigene, ausreichend starke Hinweise auf das tatsächliche Stabilitätsprinzip aufzeigen sollte.

Dies war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Es gibt drei Ansatzpunkte zur Überprüfung des Wirkungsmechanismus:

- o Erstens eine gezielte, definierte Veränderung des umgebenden Diffusionsfeldes, Beobachtung der daraus resultierenden Veränderungen des Wachstums- bzw. Stabilisierungsverhaltens, Rückschließen auf die entscheidenden Stabilisierungsfaktoren.
- o Zweitens die künstlich erzwungene räumliche Auslenkung des wachsenden Dendriten - auch vergleichend unter unterschiedlichen Diffusionsbedingungen durchgeführt - und Auswertung seines Wachstumsverhaltens.
- o Drittens die Überprüfung des dendritischen Wachstums auf geringe periodische Spitzenoszillationen, denn gemäß den die dynamische Stabilität in den Vordergrund stellenden Hypothesen - die also Anisotropie lediglich als Triggerung benötigen - geht die alternierende Diffusionswechselwirkung zwischen Spitze und Seitenästen auch mit einem alternierenden An- und Abswellen der paraboloiden

Dendritenspitze, also einer Oszillation des Spitzenradius in der Größenordnung  $\pm 0,5\%$  - quantitative Voraussagen gibt es bislang nicht - bei Reinstsubstanzen einher.

Allerdings muß davon ausgegangen werden, daß auch bei den ASP-Modellen die Dendritenspitze in Diffusionswechselwirkung mit den entstehenden Seitenästen alternierend an- und abschwilt, wenngleich diesem Vorgang bei diesen Modellen keine primäre Stabilisierungsbedeutung zukommt, sondern er eher als physikalisch notwendige Begleiterscheinung angesehen werden muß; Voraussagen gibt es in diesem Zusammenhang bislang nicht. Da den Spitzenschwankungen je nach Modell also unterschiedliche Bedeutung und Wirkung zukommt, ihnen ein verändertes physikalisches Geschehen zugrunde liegt, werden sich auch die diesbezüglichen Aussagen modellbezogen unterscheiden. Experimentell wurden Spitzenoszillationen bei Reinstsubstanz bislang nicht nachgewiesen. So geht Glicksman 1984 aufgrund einer Fülle momentaner Einzelbilder davon aus, daß sie nicht existieren; wir glauben hingegen, sie in einer vorausgegangenen Arbeit 1980 - dank neuer Technologie und Erweiterung des Meßbereichs - visuell beobachtet zu haben und streben eine zumindest qualitative Klärung in dieser Arbeit an. Falls also Oszillationen festgestellt werden, bedarf es einer weitergehenden theoretischen Analyse, um diese modellwirksam zu deuten.

Die Eigentümlichkeiten dendritischen Kristallwachstums - insbesondere der verwendeten Modells substanz Succinonitril (SCN) - bedingen im experimentell für diese Aufgabenstellungen zugänglichen Unterkühlungsbereich von ca. 0,1 - 3,2 K in der folgenden Weise die angewandten Untersuchungsmethoden:

Die typische Größenordnung des zu beobachtenden dendritischen Spitzenbereiches, also der Spitze selbst und den ersten etwa fünf Seitenästen liegt bei 0,7 - 0,01 mm bei einem Spitzenradius in der Größenordnung von 70 - 1  $\mu$ , einer Wachstumsgeschwindigkeit von ca. 0,01 - 5,5 mm/s und einer Seitenastentstehungsfrequenz (in einer kristallographischen Richtung) von ca. 0,1 - 1000 Hz, entsprechend einer Bildfrequenz von etwa 0,5 - 5000 Hz, um Einzelheiten dieser Seitenastentstehung beobachten zu können. Die typische Größenordnung der experimentell sinnvollen und

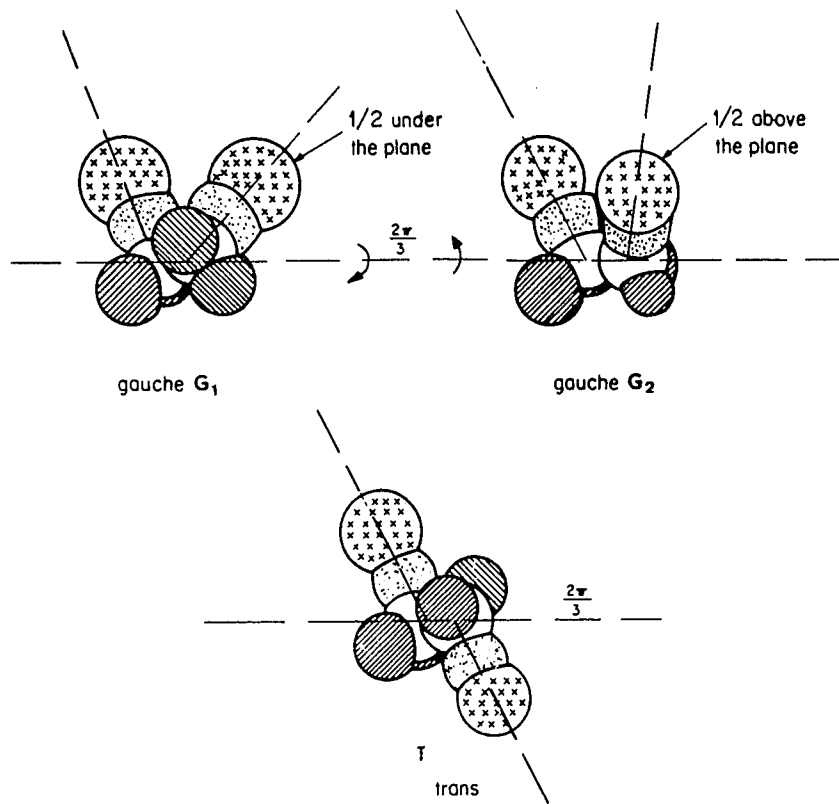


Bild 3-1: Die drei Succinonitrilisomere; gepunktet und weiß = C-Atome, + = N-, // = H-Atome.

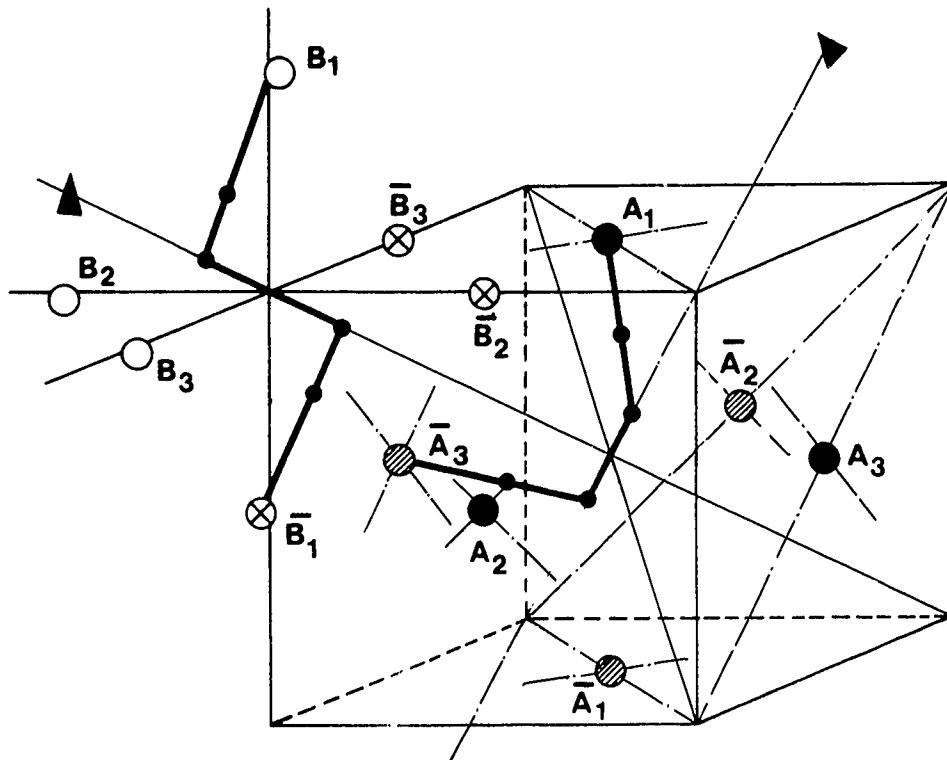


Bild 3-2: Gleichgewichtspositionen der Gauche- und Transmoleküle in der kubischen Einheitszelle.  $A_1, A_2, A_3, \dots, B_1, B_2, B_3, \dots$  sind die Positionen der Stickstoffatome.

realisierbaren Bereiche unterschiedlicher Wärmediffusion und -leitfähigkeit liegt ebenso wie die der erzwungenen räumlichen Auslenkung und die der freien Wachstumsstrecken bei 5 - 20 mm. Offensichtlich ist hier also die begleitende mikroskopische Hochgeschwindigkeitsphotographie die Methode der Wahl.

Weiterhin jedoch bedingen der geringe mikroskopische Schärfentiefebereich von einigen  $\mu\text{m}$ , insbesondere bei bezogen auf das Bildfeld von ca.  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}$  hohen Wachstumsgeschwindigkeiten von bis zu  $5,5 \text{ mm/s}$  und aufzulösenden Strukturen bis in den  $1 \mu\text{m}$ -Bereich, daß die Wachstumsrichtung vor Versuchsbeginn bekannt ist und in der Schärfentiefebene des Mikroskops liegt. Denn ein Suchen, Justieren und optisches Einfangen des Dendriten ist bei der wegen der endlichen Wachstumsstrecken kurzen zur Verfügung stehenden Zeit nicht möglich, außerdem würde bei der Justierbewegung von Dendrit oder Meßzelle das originäre dendritische Diffusionsfeld gestört und damit die Versuchsaussage in Frage gestellt werden.

Gleichzeitig müssen die zur  $\langle 100 \rangle$ -Hauptwachstumsrichtung orthogonalen  $\langle 100 \rangle$ -Wachstumsrichtungen der Seitenäste in der Schärfentiefebene (und senkrecht hierzu) liegen, um die Seitenastausbildung und die Spitzenoszillation klar beobachten zu können. Schließlich erfordert die experimentelle Aufgabenstellung, daß die Hauptwachstumsrichtung in ganz bestimmter Orientierung, z. B. äquial zur Kapillarenachse bei Wachstumsversuchen in einer geraden Kapillaren erfolgt. All diese letztgenannten Umstände würden eine kaum durchführbare Anzahl von Versuchen erfordern, um dann bei einigen dieser Versuche die gewünschten Wachstumsverhältnisse zufällig zu erreichen. Wir haben daher eine geeignete Impftechnologie entwickelt, die iteratives dendritisches Wachstum einstellbarer Hauptwachstumsrichtung und kristalliner Orientierung ermöglicht.

### 3. Modellsubstanz

#### 3.1 Struktur und Eigenschaften von Succinonitril

Succinonitril (1,2 Dicyanoäthan,  $(\text{CH}_2\text{-CN})_2$ ) existiert in zwei unter-



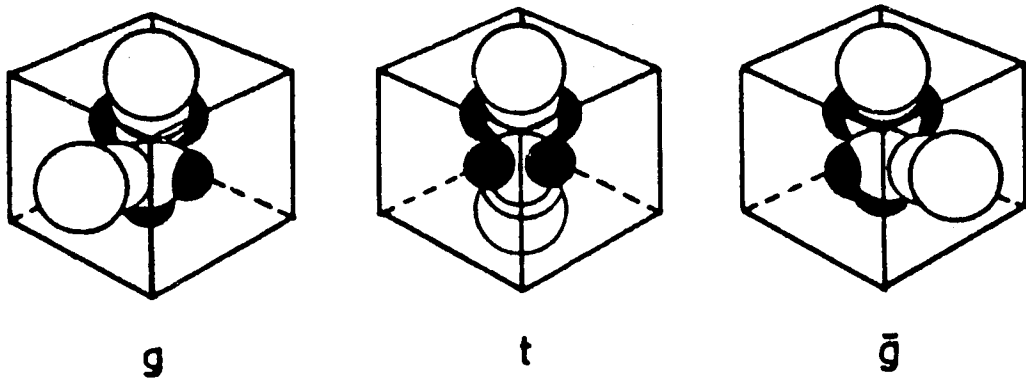


Bild 3-3: Trans- und Gauche-Succinonitrilisomere in der kubischen Einheitszelle.

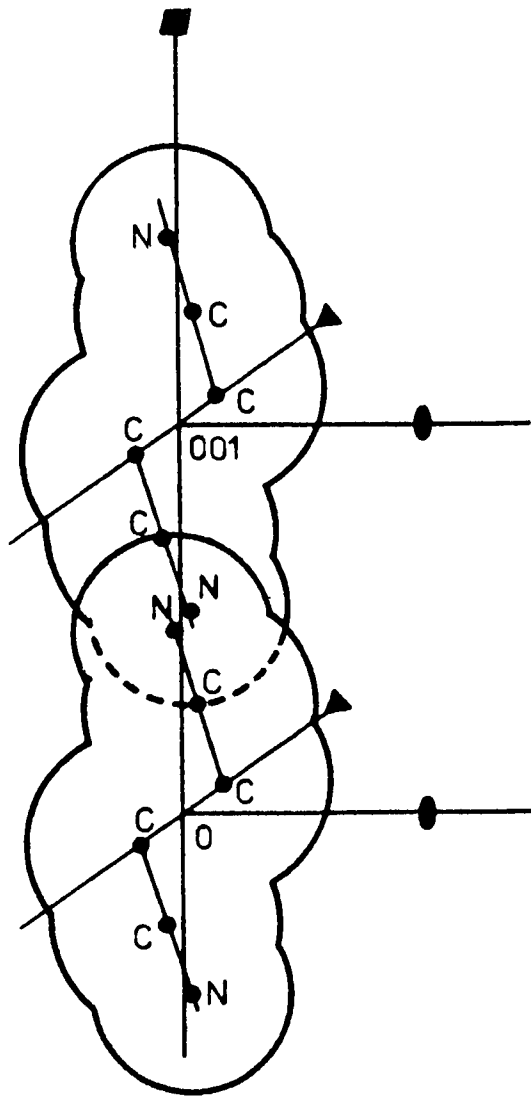


Bild 3-4: Die gegenseitige räumliche Behinderung zweier in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung aufeinanderfolgender Transisomere.

schiedlichen kristallinen Phasen: Die Tieftemperaturphase ist völlig geordnet, nichtplastisch und besitzt eine monokline Gitterstruktur mit den beiden spiegelsymmetrischen Rotationsisomeren Gauche ( $G_1$ ) und  $\overline{\text{Gauche}}$  ( $G_2$ ), s. Bild 3-1, in äquimolaler Zusammensetzung. Sie geht bei 233 K in die orientierungsungeordnete, plastische Hochtemperaturphase mit kubisch raumzentriertem Gitter über, die sich bis zum Schmelzpunkt bei 331 K erstreckt. Deren Gitterparameter beträgt 6,37 Å, und die Raumgruppe ist  $I_{m3m}$ . Diese plastische Rotationsphase besitzt drei rotationsisomere Molekülformen in leicht temperaturabhängiger Gleichgewichtsverteilung, nämlich die beiden gleichenergetischen, polaren  $G_1$ - und  $G_2$ -Formen der Symmetrie  $C_2$  zu je ca. 40% und die zusätzliche, nicht polare Transformform der Symmetrie  $C_{2h}$  zu ca. 20% (s. Bilder 3-1, 2, und 3). Sie ist im Gegensatz zur Tieftemperaturphase transparent.

Ausführlich dargestellt bedeutet dies: Das kubisch-raumzentrierte Gitter besitzt ein zentrales Molekül und acht weitere auf den Ecken des Elementarwürfels, so daß jede Elementarzelle zwei vollständige Moleküle zählt, siehe Bild. Die zentrale C-C Bindung eines jeden Isomers ist ausgerichtet in eine der vier Raumdiagonalen, die beiden N-Atome befinden sich immer nahezu in der Mitte je einer Würfelseite. Das Transisomer zeichnet sich dadurch aus, daß beide C-N-Gruppen in der Symmetrieebene des Moleküls, also in der (110)-Ebene der zentralen C-C Atome liegen (s. Bild 3-3 Mitte).  $G_1$  und  $G_2$  gehen aus dem Transisomer durch  $\pm \frac{2\pi}{3}$  Drehung einer Cyanidgruppe gegenüber der anderen um die zentrale C-C Bindung hervor, Bild 3-1 und 3-3. Jedes Isomer besitzt 12 Gleichgewichtslagen, die sich auf die folgende Weise voneinander ableiten lassen:  $\frac{2\pi}{3}$  Drehungen des Moleküls um die Raumdiagonale in zentraler C-C Bindungsrichtung.  $\frac{\pi}{2}$  Drehungen, die das Molekül von einer Raumdiagonalen als Dreifachachse zu einer anderen überführen. Letzteres bedeutet für die Transmoleküle, daß ihre N-N Achse nahezu auf einer der 4-fach Achsen der kubischen Elementarzelle liegt, Bild 3-2 und 3-4.

Succinonitril ist in der Weise ein etwas ungewöhnlicher plastischer Kristall, daß es kein globulares Molekül darstellt, also in seinen Rotationsfreiheitsgraden benachteiligt ist, jedoch beträchtliche innere

Flexibilität besitzt: Zwei Bewegungstypen sind möglich, Rotation des gesamten Moleküls in der Trans-Konfiguration um die Vierfachachse (in etwa N-N-Achse) oder Rotation einer C-N Gruppe um die Dreifachachse in zentraler C-C Bindungsrichtung, also Isomerieübergänge. Die genannten Freiheitsgrade werden dadurch eingeschränkt, daß das Auftreten zweier Transmoleküle als nächste Nachbarn in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung infolge räumlicher Behinderung ausgeschlossen ist, siehe Bild 3-4. Es erscheint möglich, daß die Existenz der plastischen Phase in dem Vorhandensein der Isomeriefreiheitsgrade mitbegründet liegt, denn die ähnlichen, jedoch starren Moleküle Maleonitril und Fumaronitril erscheinen nicht in einer plastischen Phase, Sherwood 1979. Weiterhin wird die ungewöhnlich hohe Plastizität durch das Auftreten von Zonen hoher Defektdichte erklärt, mit der konsequenterweise eine hohe Lichtstreuintensität einhergeht, Sherwood 1979.

Der Phasenübergang und Ordnungs-Unordnungsprozeß bei 233 K ist verbunden mit einer Entropiezunahme  $\Delta S_T = 6,39 \text{ cal/Mol K}$ . Sie setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

- a) Wechsel der in der Kristallsymmetrie, also Ausrichten der genannten Dreifachachsen in die vier Raumdiagonalen,
- b) Starre Rotation der Moleküle, Isomerieübergänge,
- c) Mischungsentropie der Isomere,
- d) Volumenänderung des Übergangs.

Der Fest-Flüssig-Phasenübergang bei 331 K bedeutet eine Entropiezunahme  $\Delta S_m = 2,68 \text{ cal/Mol K}$ . Die Summe  $\Delta S_T + \Delta S_m = 9,03 \text{ cal/Mol K}$  liegt in gleicher Größenordnung wie die reine Schmelzentropie ähnlicher Substanzen ohne plastische Phase, z.B. Maleonitril. Die niedrige Schmelzentropie von Succinonitril und damit dessen Eignung als Modellsubstanz für kristallines Wachstum von Metallen, beruht also auf der Vorwegnahme eines großen Teils der üblichen Schmelzentropie in einer weiteren Phasenumwandlung bei tieferer Temperatur. Succinonitril besitzt, ähnlich wie Metalle, ein  $d = 1$ ,

$$d = \frac{\Delta S_{1-s}}{R} = \frac{L_m}{R \cdot T_m};$$

d.h. eine atomistisch rauhe Grenzfläche.

Weitere Gründe für seine Eignung als Modellsubstanz sind:

1. Durchsichtigkeit der flüssigen Phase bei deutlicher Lichtbrechung an der kristallinen Phasengrenze. Insbesondere dendritisches Wachstum ist also, ähnlich wie bei Eisdendriten in unterkühltem Wasser, der Beobachtung sehr gut zugänglich.
2. Niedriger Schmelzpunkt bei etwa doppelter Zimmertemperatur,  $T_m \approx 58^\circ\text{C}$ , daher leichte Handhabung.

### 3.2 Reinigung der Substanz

SCN von ca. 98%iger Reinheit wurde bei den Koch-Light-Laboratories gekauft. Wie wir in früheren Versuchen 1980 gezeigt haben, verändern geringe Verunreinigungen jedoch drastisch das dendritische Wachstumsverhalten; wie spätere quantitative Versuche von Lipton, Glicksman und Kurz 1984 zeigten, führt z.B. bei gleicher Unterkühlung von etwa 1 K die Anwesenheit von Aceton in einer molaren Konzentration von  $10^{-3}$  zu einer 20%igen Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit bei 40%iger Reduzierung des Spitzenradius. Insbesondere, da unsere Experimente auf der definierten Veränderung der Diffusionsfelder und zwar ausschließlich der Wärmediffusionsfelder beruhen, würde die gleichzeitige Existenz von durch Verunreinigungen hervorgerufenen Materiediffusionsfeldern die experimentelle Aussage beeinträchtigen. Auch nur sehr geringe Verunreinigungen würden bei unseren Experimenten, bei denen ein Dendrit eine etwa 30 cm lange Strecke innerhalb einer Kapillaren von etwa 0,2 mm Innendurchmesser wächst, besonders zum Tragen kommen, da sie hierbei kumulieren, ähnlich wie vor der Wachstumsfront einer Zonenschmelzanlage. Um diese Verunreinigungseffekte auszuschließen, haben wir auf die folgende Weise höchstreine Substanz dargestellt:

Wir benutzten eine Niedertemperatur-Vakuumdestillation unter Schutzgasatmosphäre der Apparatur. In einer Schutzgashandschuhbox mit hochreiner Argonatmosphäre, deren mittlere überwachte  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf- bzw.  $\text{O}_2$ -Verunreinigung 1,4 bzw. 0,4 ppm betrug, wurde eine Quarzglasdestillationsapparatur gemäß Bild 3-5 aufgebaut. Sowohl der Destillations- als auch der Auffangkolben besitzen jeweils 5 getrennt regelbare, übereinanderliegende Heizzonen, die Destillationsbrücke deren drei hintereinanderliegend.

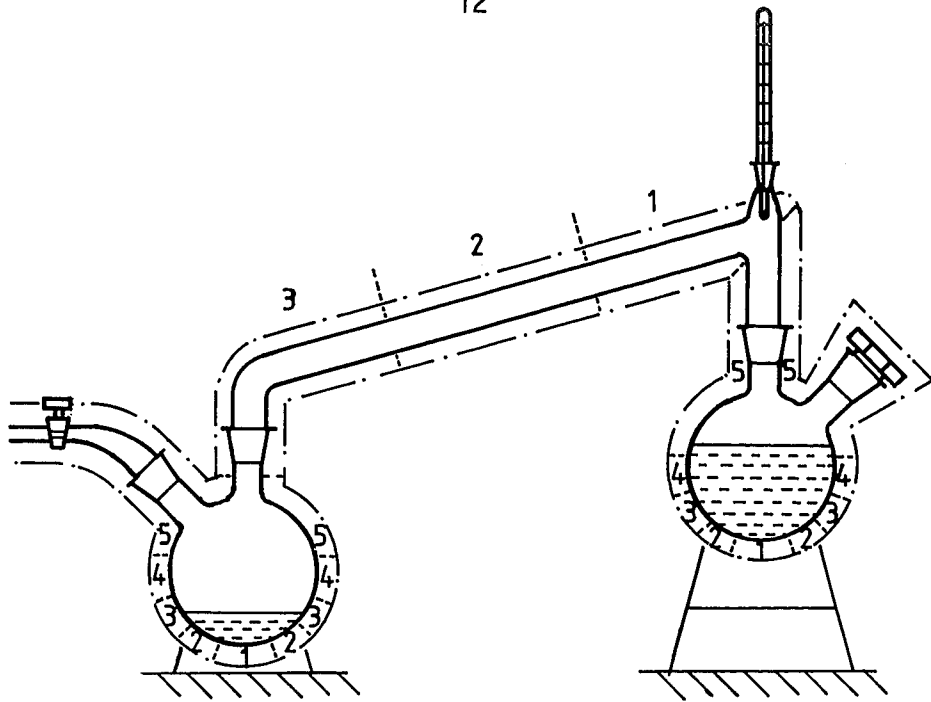


Bild 3-5: Schematischer Aufbau der Niedertemperatur-Vakuumdestillationsapparatur. Die strich-punktiiert berandeten Bereiche stellen die einzelnen Heizzonen dar; über den linken Glas-Teflon-Hahn wird Vakuum angeschlossen.

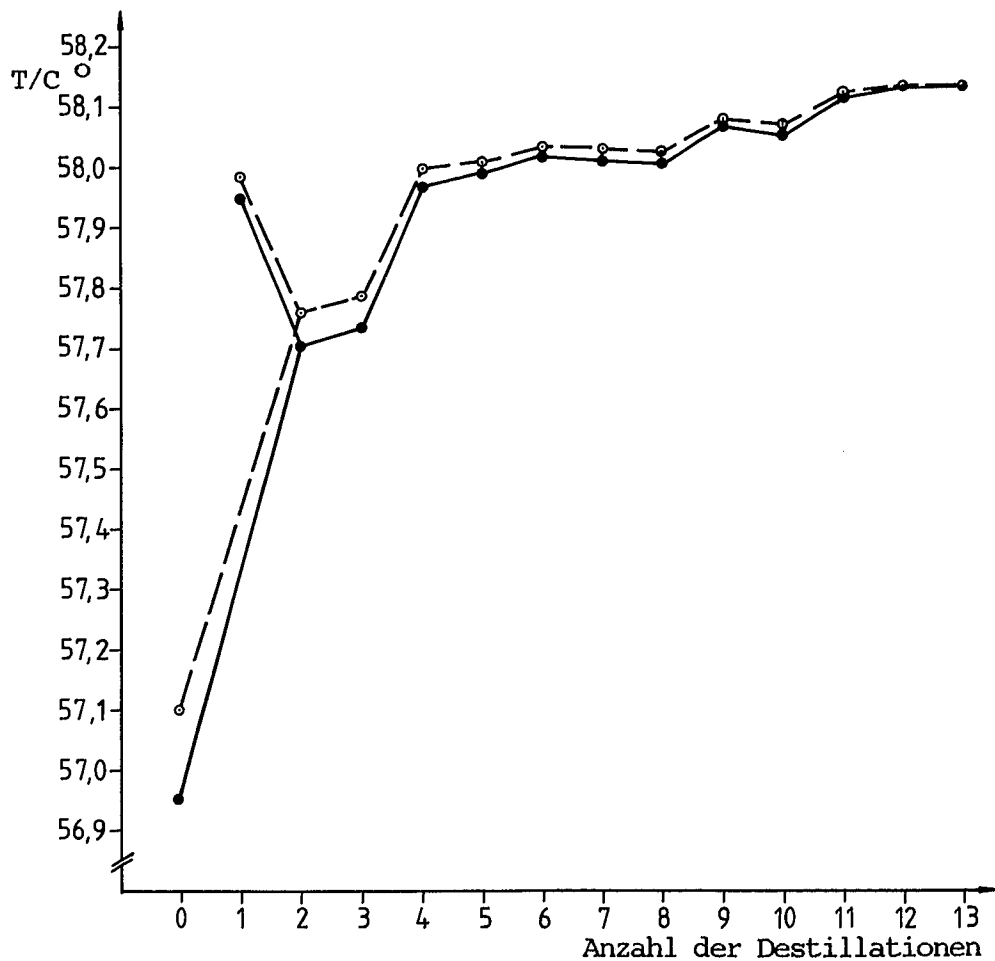


Bild 3-6: Liquidus-Solidus-Meßpunkte als Funktion der Anzahl der Destillationen; ausgefüllte Kreise stellen die Solidusmeßpunkte-, offene Kreise die Liquidusmeßpunkte dar.

Als entscheidender physikalischer Sachverhalt liegt dem Verfahren der Destillation zugrunde, daß eine Dampfmischung im Gleichgewicht mit der dazugehörigen Flüssigkeitsmischung i. a. eine andere relative Zusammensetzung hat als letztere; das Verhältnis der relativen Zusammensetzungen zueinander wird angegeben durch die relative Flüchtigkeit  $d$ ,

$$d = \frac{P_A/P_B}{X_A/X_B}$$

(für eine binäre Mischung);  $P_A/P_B$ : Verhältnis der Partialdrücke der Komponenten A und B in der Dampfphase;  $X_A/X_B$ : Verhältnis der Molenbrüche der Komponenten A und B in der flüssigen Phase. Der praktische Destillationsvorgang erfordert jedoch auch einen konkreten Stoffdurchsatz, daß also permanent flüssige Phase in die Gasphase überführt und - an anderer Stelle - wieder kondensiert wird. Dies wird erreicht durch leichte Ungleichgewichtseinstellung: Entweder durch Druckerniedrigung auf der Gasseite oder Temperaturerhöhung auf der Flüssigphasenseite und -erniedrigung auf der Gasphasenseite.

Wir benutzten eine Destillationstemperatur von 72 °C, eine Temperatur des Auffangkolbens von 59 °C; die Temperatur der Destillationsbrücke liegt in drei Zonen sukzessiv zwischen diesen beiden Werten, auf der Auffangseite wurde Vakuum von 0,3 mbar (Vakuumwert am Auffangkolben während der Destillation) angelegt. Zwischen Drehschieberpumpe und Kolben wurde pumpenseitig eine Adsorptionsfalle eingebaut, um Kohlenwasserstoffrückdiffusion von der Pumpe her zu vermeiden. Wir kombinierten also beide Verfahren und, um einer Materialzersetzung vorzubeugen, arbeiteten wir bei möglichst tiefen Temperaturen; um dennoch einen guten Materialdurchsatz zu erreichen, bei relativ geringen Drücken. Die Dauer eines Destillationsvorganges für 1500 cm<sup>3</sup> Substanz betrug 2 Tage.

Wie aus den Phasendiagrammen verständlich wird, ist für eine gute Trenn- und damit Reinigungswirkung die permanente Einhaltung der gewählten Destillationstemperatur (und der Temperaturen von Brücke und Auffangkolben) und der gewählten Druckverhältnisse unabhängig vom jeweiligen Füllstand des Destillations- bzw. Auffangkolbens besonders wichtig; z. B. würden durch kurzzeitige Temperaturerhöhung im Destillationskolben kurz

vor Ende des Destillationsvorganges - hervorgerufen durch den geringeren Wärmebedarf der geringeren Substanzmenge bei konstanter, nicht substanzmengenbezogen nachgeregelter Heizleistung - verstärkt unerwünschte schwerer flüchtige Verunreinigungen hinüberdestillieren. Aus diesem Grunde war unserer Apparatur in der schon erwähnten Weise mit 13 getrennt schalt- und regelbaren Heizkreisen ausgestattet, die gemäß dem jeweiligen Betriebszustand angepaßt eingesetzt wurden.

Die ersten etwa  $20 \text{ cm}^3$  der in den Auffangkolben hinüberdestillierten Substanz wurden jeweils - durch Erneuerung des Kolbens und der Brücke - wegen des anfänglich jeweils ja erhöhten Gehaltes an leichter flüchtigen Bestandteilen nicht weiterverwendet. Ebenso wurden die jeweils letzten etwa  $50 \text{ cm}^3$  Substanz im Destillationskolben wegen des erhöhten Gehaltes an schwerer flüchtigen Bestandteilen und festen Verunreinigungen nicht weiterverwendet. Mögliche leichter flüchtige Verunreinigungen wie Aceton, Äthanol und Wasser haben - jeweils über ihrer flüssigen Phase - einen wesentlich höheren Dampfdruck als SCN. So beträgt z. B. bei  $72 \text{ }^\circ\text{C}$  der Wasserdampfdruck über Wasser  $\approx 250 \text{ Torr}$ , der SCN-Dampfdruck über SCN  $\approx 0,4 \text{ Torr}$ . Insbesondere Feuchtigkeit wird sich also aus dem hygroskopischen SCN durch Destillation gut herausseparieren lassen.

Ergänzend zur Nichtverwendung des Anfangsdestillats wurde der Separationseffekt durch Anlegen des Vakuums auf der Auffangseite wesentlich verstärkt: In erster Linie die leichter flüchtigen Bestandteile wurden abgesaugt, während primär SCN an den Wänden kondensiert und sich im Auffangkolben sammelte. Der Vakuumwert von  $0,3 \text{ mbar}$  stellte ein Optimum dar zwischen guter Separation einerseits und geringen SCN-(Dampf)-Verlusten andererseits. Um die verstärkte Kondensation auch der leichter flüchtigen Bestandteilen bei tieferer Temperatur, z. B. Zimmertemperatur, zu vermeiden, wurde der gesamte Auffangkolben (jedoch nicht beim nicht verwendeten Anfangsdestillat) auf einer Temperatur von  $59 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Dies ermöglichte gleichzeitig eine problemlose, kontinuierliche Füllung des Kolbens, da sich SCN bei dieser Temperatur ja nicht kristallin aus der Dampfphase abscheidet, sondern noch flüssig ist.

Das Destillationsergebnis wurde nach jedem Durchlauf durch Liquidus-Solidus-Messung bestimmt - siehe folgendes Kapitel - und die Meßwerte

graphisch aufgetragen, siehe Bild 3-6. Wie zu erkennen ist, wurden im dargestellten Beispiel zwei unterschiedlich vordestillierte Substanzmengen später gemeinsam weiterdestilliert, da sie zusammen nach ihren anfänglich recht hohen Verlusten eine Kolbenfüllung von ca. 2 l Inhalt ergaben. In diesem gemeinsamen Bereich sieht man sehr gut, daß sich die Soliduspunkte wie eine  $-1/e$  Funktion einer Asymptoten nähern, ebenso die Liquiduspunkte; das Solidus-Liquidus-Intervall nimmt dabei entsprechend kontinuierlich ab und strebt gegen Null. Die Ergänzung der reinen Schmelzpunktbestimmungen durch die zugehörigen Solidus-Liquidus-Intervalle ergibt eine sicherere und bessere Aussage über die Reinheit der Substanz; auch ergibt der Verbleib der letzten Messungen in Asymptoten-nähe eine zusätzliche Sicherheit.

Nach durchschnittlich 13 Destillationsvorgängen war an Hand der Messungen und des Kurvenverlaufs keine weitere Verbesserung mehr zu erwarten. Diese Endsubstanz wurde dann einer chemischen Analyse durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) unterzogen. Es konnten keinerlei Verunreinigungen festgestellt werden. Aufgrund der HPLC-Meßgenauigkeit und ergänzend der Meßgenauigkeit der Solidus-Liquidus-Messungen läßt sich sagen, daß die Restverunreinigung der Endsubstanz  $<0,1$  ppm betrug.

Bei den Experimenten dendritischen Kristallwachstums wurde der Schmelzpunkt jeweils ähnlich den Messungen in dem Meßröhrchen überprüft, in dem der in der Kapillaren wachsende Dendrit thermisch gestoppt wurde, die stabile Gleichgewichtslage mit fester Phasengrenze der sich bildenden Zelle abgewartet wurde und die Temperatur des beginnenden Weiterwachsens bzw. Rückschmelzens aus dem Gleichgewicht heraus gemessen wurde.

### 3.3 Liquidus-Solidus-Messungen

Im Anschluß an jeden Destillationsvorgang wurde innerhalb der Schutzgasbox aus dem insgesamt flüssigen (um Segregationseffekte zu vermeiden) Material des Auffangkolbens eine Probe entnommen und in den Meßbehälter, siehe Bild 3-7, einer speziellen Apparatur zur Bestimmung des Schmelzpunktes und des Liquidus-Solidus-Intervalls, siehe Bild 3-8, gefüllt. Sinn dieser Apparatur ist es, sehr genau Liquidus-Solidus-Werte unter



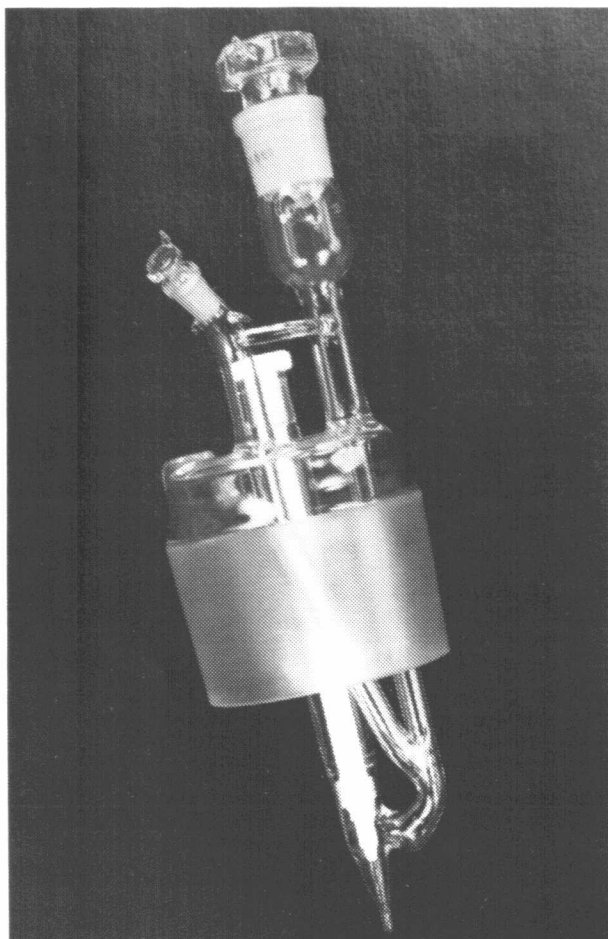


Bild 3-7: Spezieller Probenhalter, dessen unteres Meßröhrchen in einer Glove-Box mit nur einem Tropfen Meßsubstanz beschickt werden kann.

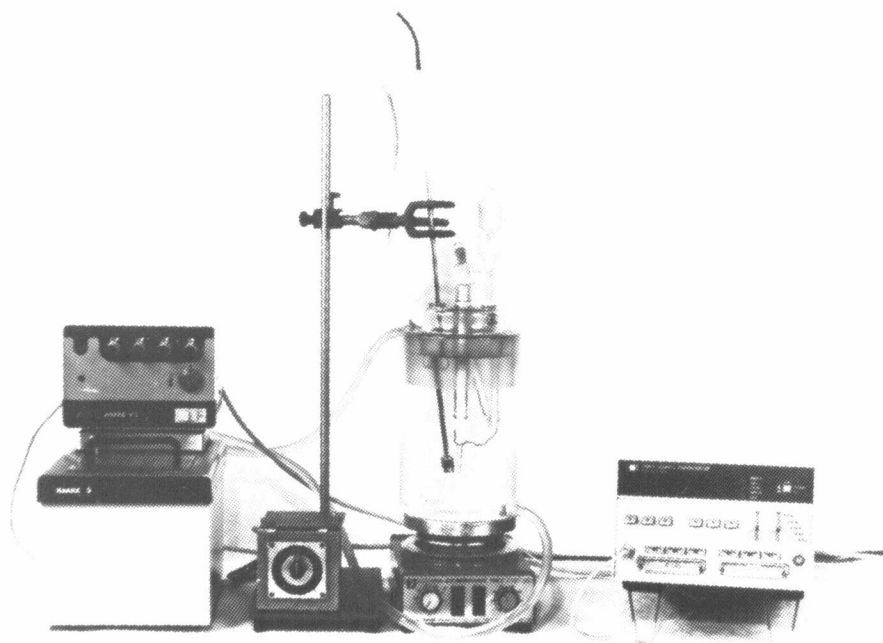


Bild 3-8: Probenhalter eingebaut in ein Mantelgefäß, dessen Mantel von thermostatisiertem Wasser durchströmt wird. Des-  
sen Regelschwankungen werden geglättet über ein magnetge-  
rührtes Wasserbad im Inneren. Die Liquidus-Solidus-Messung  
erfolgt durch mikroskopische Beobachtung.

Eigendampfdruck bei kleinster Substanzmenge (1 Tropfen) - um Segregationseffekte zu eliminieren - zu bestimmen.

Während des Füllvorganges wurde der Meßbehälter innerhalb der Argonbox mittels Heizbandagen dicht oberhalb der Schmelzpunkttemperatur gehalten, während die zugehörige restliche Apparatur außerhalb der Box blieb. Der große obere Normschliff dient als Einfüllöffnung, der zugehörige Stopfen ist mit einem löffelchenähnlichen Ansatz versehen und dient gleichzeitig zur Probenentnahme aus dem Auffangkolben. Der Stopfen wird mitsamt der Probe fest in den Schliff gesteckt, sodann wird an den hinteren kleinen Normschliff über einen hineingesteckten Glas-Teflon-Hahn Vakuum angeschlossen. Die Probe erwärmt sich langsam und tropft - unter Vakuum - herunter. Da es sehr schwierig ist, zuverlässig so kleine Mengen in Behältnisse dieser Art einzufüllen, besitzt der Meßbehälter kurz vor dem eigentlichen Meßröhrchen eine Auffangwanne, die etwa 10 Tropfen faßt. Sind einige Tropfen in diese Wanne eingefüllt, so wird durch vorsichtiges Neigen des Meßbehälters ein Tropfen in das Meßröhrchen hinübergekippt. Hiernach wird der Teflonabschlußhahn des Meßröhrchens geschlossen und sodann der Glas-Teflon-Hahn des Vakuumanschlusses - der an dem Meßbehälter verbleibt - geschlossen. Danach wird das Vakuum abgeklemmt, der Meßbehälter auf Raumtemperatur abgekühlt, die Heizbandagen werden entfernt, der Meßbehälter wird ausgeschleust und in die zugehörige Apparatur gesteckt.

Der geschilderte Vorgang des Evakuierens ist nicht nur wichtig, um die Messungen unter Eigendampfdruck durchzuführen, sondern auch, um das gelöste Argon zu entfernen. Da auch später für Wachstumsexperimente zu benutzende Substanz jeweils vorher sorgfältig entgast wird, würde es auch keinen Sinn ergeben, gelöstes Argon in die Schmelzpunktbestimmung mit eingehen zu lassen; was interessiert, sind die restlichen Verunreinigungen. Der Vorgang des Füllens und Evakuierens wurde jeweils sehr zügig vorgenommen, um zwar das leicht lösliche Argon zu entfernen, um aber dennoch nicht durch Herausevakuieren weniger flüchtiger aber flüchtigerer Bestandteile als SCN die Substanz künstlich zu verbessern.

Wie geschildert, ist die zu messende Substanz in dem Meßröhrchen durch zwei hintereinanderliegende Glas-Teflon-Hähne gegen die Atmosphäre

geschützt, wobei sich zwischen den beiden Hähnen ein relativ großes Vakuumvolumen, bzw. - durch das SCN in der Auffangwanne - SCN-Eigendampfvolumen befindet. Diese Anordnung gewährleistet mit großer Sicherheit, daß die Eigendampfdruckatmosphäre der eigentlichen zu messenden Substanz in dem Meßröhrchen für die Dauer der Meßzeit von etwa einem Tag mit hoher Genauigkeit erhalten bleibt.

Die Messung der Liquidus-Solidus-Punkte geschieht folgendermaßen: Der Meßbehälter steckt mittels Normschliff etwa 16 cm tief mittig in dem zylindrischen doppelwandigen Glasgefäß, welches zwischen den Wänden von thermostatisiertem Wasser durchflossen wird und im Innenraum randhoch mit Wasser gefüllt ist. Das Wasser wird mittels Magnetrührerstäbchen gleichmäßig und kräftig gerührt und umspült so das Meßröhrchen und den in unmittelbarer Nähe befindlichen hochpräzisen und hochauflösenden Fühler des Quarzthermometers. Sinn dieser mittelbaren Thermostatisierung ist es, die Kurzzeitregelschwankungen des angeschlossenen Thermostaten zu glätten.

Die Eintauchtiefe von Meßröhrchen und Fühler ist so gewählt, daß der Einfluß der Wärmeableitung zum Deckel des Gefäßes hin um etwa eine Zehnerpotenz außerhalb der Meßgenauigkeit der Liquidus-Solidus-Messungen liegt. Das Meßröhrchen ist in kalkulierter Weise lang und dünn (Außen- bzw. Innendurchmesser 4 bzw. 2 mm), um einen raschen Temperatúrausgleich zu erreichen. Ein möglicher Temperaturnachlauf der Substanz gegenüber dem Meßquarz liegt ebenfalls um etwa eine Zehnerpotenz außerhalb der Meßgenauigkeit. Als Temperaturänderung pro Zeiteinheit wurde für die Messungen  $10^{-4}$  K/20s gewählt; dies bedeutet, daß ein möglicher Temperaturnachlauf von Fühler und Meßröhrchen gemeinsam gegenüber der wahren Temperatur des unmittelbar umgebenden Wassers um weit mehr als eine Zehnerpotenz außerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Dies ist insofern wichtig, als es zu der relevanten Angabe führt, daß sich Meßröhrchen einschließlich Substanz sowie Quarzfühler - als schlechtere Wärmeleiter denn fließendes Wasser - mit sich selbst um etwa eine Zehnerpotenz außerhalb der Meßgenauigkeit bei den Liquidus-Solidus-Messungen im Gleichgewicht befinden.

Von einem Einsatz von Mikrominiaturthermistoren als Meßfühlern - wie bei unseren früheren Experimenten - wurde aus vielerlei Gründen abgesehen, primär wegen ihres geringeren Auflösungsvermögens, ihrer Verlustleistung von mindestens  $10^{-10}$  Watt und da sich bei sehr geringen, gleichgewichtsnahen Temperaturanstiegen keine typischen Schmelzpunktpeaks mehr ergeben, welche ja letztlich auf einer Temperaturungleichgewichtseinstellung beruhen. Statt dessen wurde "berührungslos" optisch gemessen mit Hilfe eines Photomakroskops. Der Einfluß der benötigten Kaltlichtbeleuchtung konnte außerhalb der Meßgenauigkeit gehalten werden.

Als Soliduspunkt wurde der im Makroskop bei 10facher Vergrößerung gut erkennbare Punkt deutlichen Schmelzens an den Korn- bzw. Dendritengrenzen angesehen. Der Liquiduspunkt wurde folgendermaßen ermittelt: Im Anschluß an jede Solidusmessung wurde die Substanz nicht vollständig aufgeschmolzen, sondern etwa 5 % verblieben fest und bildeten einen Ausgangskeim, um Unterkühlungseffekte zu vermeiden. Sodann wurde die Temperatur heruntergefahren, ebenfalls mit einer Änderung von  $10^{-4}$  K/20s. Der Beginn deutlicher Volumenzunahme der festen Phase wurde als Liquiduspunkt gewertet.

Das Quarzthermometer wurde bei einer Auflösung von  $10^{-4}$  K bei einer Integrationszeit von 10s betrieben. Im näheren Bereich der Solidus- und Liquidustemperatur wurde der Fest-Flüssig-Zustand der Substanz alle  $10^{-4}$  K durch die Kleinbildkamera des Photomakroskops dokumentiert. Das Quarzthermometer wurde sehr sorgfältig mittels einer Tripelpunktzelle auf den  $H_2O$ -Tripelpunkt geeicht. Die Absolutgenauigkeit bei 58 °C betrug  $\pm 3 \cdot 10^{-3}$  K die Relativgenauigkeit über den Zeitraum der Messungen  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  K.

Nach 13maligem Destillieren betrug die Schmelzpunkttemperatur der Substanz  $58,130 \pm 3 \cdot 10^{-3}$  °C. Dies ist der beste international bisher erreichte Wert; da sich hierbei kein Liquidus-Solidus-Intervall mehr erkennen ließ, die Berechnung aus den Liquidus-Solidus-Messungen sowie die chemische Analyse keine mehr quantifizierbaren Restverunreinigungen, jedoch aufgrund der Fehlergrenzen gesichert  $< 0,1$  ppm ergibt, muß man annehmen, daß dies auch der höchste erreichbare Wert ist.

## 4. Versuchsaufbau

### 4.1 Meßzelle

Die Zielsetzungen waren, wie schon ausführlich erläutert, die Beobachtung und Auswertung des Selbststabilisierungsverhaltens eines einzelnen eingestellt orientiert wachsenden Dendriten unter unterschiedlichen Diffusions- und räumlichen Auslenkungsbedingungen sowie - bei reiner Beobachtung seiner Spitzenoszillationen - auch unter den originären Diffusionsbedingungen freien Wachstums.

#### 4.1.1 Auslenkung des dendritischen Diffusionsfeldes

Zunächst also gilt es, das den Dendriten umgebende begleitende Diffusionsfeld unter sonst gleichen Wachstumsbedingungen in möglichst stark unterschiedlicher und klar definierter Weise auszulenken. Es sind hier fünf Vorgehensweisen denkbar:

- o Erstens die gezielte, temporäre, begleitende Wärmeapplikation, etwa mittels Infrarotlaser auf den wachsenden Dendriten. Dies führt zu nicht definierbaren Bedingungen unabhängig davon, daß nicht nur Diffusionsfelder verändert würden, sondern auch der Dendrit selbst Infrarotlicht absorbieren würde.
- o Zweitens das Durchwachsen von Bereichen unterschiedlicher Temperatur. Diese wären nicht scharf abzugrenzen und zum anderen wäre dies, bis auf den axialen Übergang selbst, nicht Wachstum unter das begleitende Feld auslenkenden Bedingungen, sondern lediglich bei unterschiedlicher Unterkühlung, aber jeweils originärem begleitendem Feld.
- o Drittens das Durchwachsen von Bereichen unterschiedlich hoher Legierungsanteile. Dies hätte einmal die analogen Nachteile zu Zweitens zur Folge. Weiter wären Wärme- und Materiediffusionsfelder gekoppelt, was wir nicht zur Klärung der Selbststabilisierungskräfte nutzen können, solange wir nicht die "reinen" Fälle kennen. Schließlich wären auch die Anisotropieeigenschaften des Materials

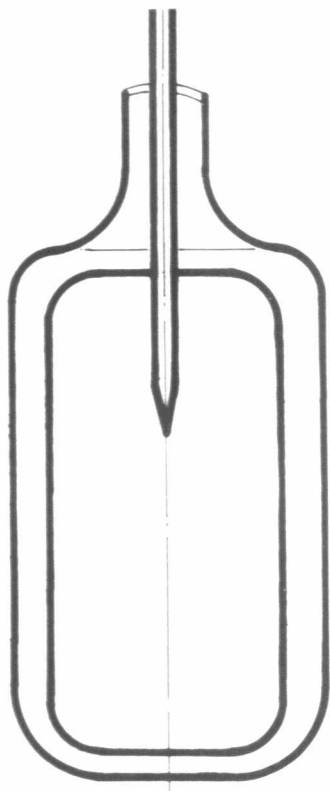


Bild 4-1: Meßzelle mit Impfkapillare ohne den später beschriebenen, oben anschließenden Impfkopf. In unterschiedlicher Verlängerung geht die Impfkapillare jeweils in eine der unten gezeigten Meßkapillaren über.

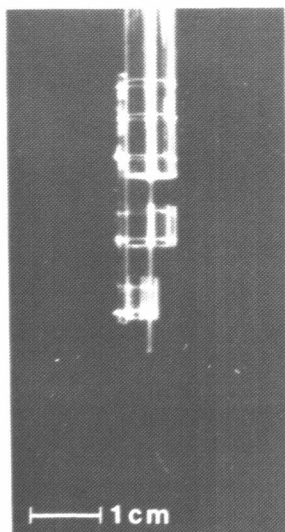


Bild 4-2: Meßkapillare ohne Helix als Verlängerung der Kapillare in Bild 4-1.

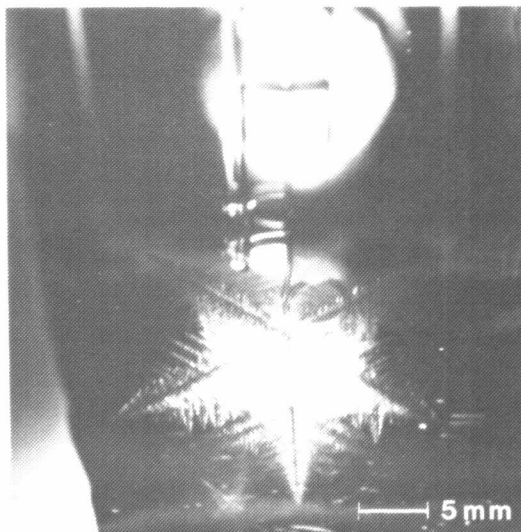


Bild 4-3: Meßkapillare mit Helix und bereits makroskopischem Dendritenstern nach der Messung.

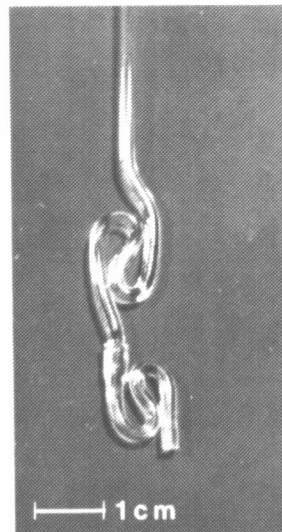


Bild 4-4: Meßkapillare mit doppelschlaufenförmiger räumlicher Auslenkung;  $\alpha, D$ -Wand  $\propto 5 \cdot \alpha, D$ -SCN gefolgt von  $\alpha, D$ -Wand  $\propto 0,8 \cdot \alpha, D$ -SCN.

durch die Legierungsbestandteile verändert, zudem in unterschiedlichem Maße.

- o Viertens wäre denkbar das Wachstum des Dendriten aus der Lösung durch Bereiche unterschiedlicher Konzentration. Hier gelten naturgemäß wieder die Nachteile analog zu Zweitens. Hinzu kommt Folgendes: Wenn man nicht nur Diffusionsvorgänge als relevant für denkbar erachtet, sondern auch Anisotropieeigenschaften, so ist sowohl im Hinblick auf die Anisotropie der Anlagerungskinetik als auch die der Grenzflächenenergie dieser Fall aufgrund der Lösungsmittelbestandteile nicht mehr in der theoretischen Behandlung analog dem Fall des Wachstums aus der unterkühlten Schmelze. Hiermit ist also zunächst die konstante Lösungsmittelkonzentration gemeint, für den Fall unterschiedlicher Konzentrationen kommen entsprechend die Anisotropieunterschiede hinzu.
  
- o Aufgrund der Unzulänglichkeiten von Erstens bis Viertens sind wir einen ganz anderen fünften Weg gegangen: Wir gehen in der Beschreibung aus von der eigentlichen Meßzelle gemäß Bild 4-1, die vollständig, auch innerhalb der Kapillaren, mit SCN gefüllt sei, welches durch umspülendes thermostatisiertes Wasser auf die gewünschte Temperatur unterkühlt sei. In die Kapillare hinein wachse ein mittels später erläuteter Impftechnik geeignet, also möglichst äquial orientierter Dendrit mit Seitenästen in der Schärfentiefe- bzw. Bildebene. Die letzten etwa 3 cm bzw. 6 cm der Kapillaren sind aufgebaut gemäß den Bildern 4-2 bis 4-4 und dienen zusammen mit anschließenden je etwa 3 cm freien Wachstums als Meßstrecke. Zunächst zu Bild 4-2. Wie zu erkennen, wächst der Dendrit längs der gesamten Beobachtungsstrecke in Schmelze primär gleicher Unterkühlung; dennoch sehen die ihn begleitenden Isothermenfelder von Stufe zu Stufe stark unterschiedlich aus, da die freiwerdende latente Wärme durch die mittelbar umgebenden Bereiche von Materialien gleicher "Unterkühlung" jedoch unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit unterschiedlich stark abgeleitet wird.

Die Parameter Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , Dichte  $\rho$ , spezifische Wärme  $c_p$  und Wärmediffusivität  $D$  der verwendeten Materialien SCN, PTFE (Teflon),

Polyurethan, Borosilikatglas (Duran), PMMA (Plexiglas) und PVC sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt worden.

Tabelle 4-1:

	$\alpha \left[ \frac{\text{cal}}{\text{cm s K}} \right]$	$\rho \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$c_p \left[ \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \right]$	$D \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$
SCN <sub>1</sub>	$5,32 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,477	$1,16 \cdot 10^{-3}$
PTFE	$5,49 \cdot 10^{-4}$	2,16	0,25	$1,02 \cdot 10^{-3}$
Poly- urethan	6,92	1,25	0,45	$1,23 \cdot 10^{-3}$
Boro- sili- katglas	$27,5 \cdot 10^{-4}$	2,23	0,2	$6,17 \cdot 10^{-3}$
PMMA	$4,4 \cdot 10^{-4}$	1,18	0,35	$1,06 \cdot 10^{-3}$
PVC	$3,9 \cdot 10^{-4}$	1,38	0,30	$0,95 \cdot 10^{-3}$

Aus der Tabelle folgt:

	$\alpha/\alpha_{\text{SCN}}$	$(\rho \cdot c_p)/(\rho \cdot c_p)_{\text{SCN}}$	$D/D_{\text{SCN}}$
PTFE	1,03	1,17	0,88
Poly- urethan	1,30	1,21	1,07
Borosili- katglas	5,17	0,96	5,32
PMMA	0,83	0,89	0,93
PVC	0,73	0,89	0,82



Der Innendurchmesser des Mikrominiaturteflonschlauches wurde mit 0,21 mm möglichst knapp, handschuhartig dem mittleren zu erwartenden Durchmesser des dendritischen Spitzenbereichs angepaßt. Er dient neben der Kapillarenherstellungstechnik dem Zweck, dem durch mittelbar umgebende Zonen unterschiedlicher Materialien wachsenden Dendriten dennoch eine gleiche und inerte Oberflächenbeschaffenheit der ihn umgebenden Wandung sicherzustellen, um verfälschende Grenzflächeneffekte auszuschließen; es wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen letzteres anstelle des Teflonschlauches durch eine 1  $\mu$ m dicke, durchsichtige Polyurethanbeschichtung erreicht wurde.

Analoge Versuche, in denen der wachsende Dendrit unmittelbar von Zonen unterschiedlicher Materialien umgeben ist und damit auch von Zonen unterschiedlicher Grenzflächenspannungen zwischen der flüssigen SCN-Phase - bzw. der flüssigen- und festen SCN-Phase, soweit der Dendrit anliegt, Näheres hierzu siehe später, - und dem umgrenzenden Material, haben jedoch ergeben, daß hinsichtlich der Selbststabilisierung und Morphologiebildung die Frage der Grenzflächenkonstanz - bis auf geringe Effekte am Grenzflächensprung selbst - von unwesentlicher Bedeutung ist; zum einen, weil der Dendrit keine in seinem Spitzenbereich rundum anliegende Phasengrenze bildet, sondern die feste Phase füllt den Kapillareninnenraum anliegend erst nach sehr vielen Seitenästen aus und zum anderen gibt es Hinweise darauf, daß neben einem morphologischen Selbstbeharrungsvermögen gegenüber auslenkenden Diffusionsfeldern ein solches auch gegenüber auslenkenden Grenzflächenkräften besteht.

Da die zu messenden Effekte um so deutlicher sind, je näher die unterschiedlichen Wärmeleitungszone an den wachsenden Dendriten herangebracht werden, wurde die Wanddicke des Teflonschlauches als Zone gleicher Wärmeleitfähigkeit so dünn wie z. Z. technisch möglich hergestellt; sie beträgt 0,038 mm, bzw. bei einer alternativen Meßreihe 0,13 mm. Die Schläuche wurden als Sonderanfertigung in den USA speziell für diesen Zweck hergestellt; das Material ist in dieser Modifikation und Stärke nahezu klar durchsichtig. Analog bedeutet das den Dendriten notwendigerweise umgebende SCN ebenfalls eine Zone gleicher, "signal"abschwächender Wärmeleitfähigkeit, darum die handschuhartige Anpassung.

Um sinnvoll messen zu können, muß folgende Bedingung erfüllt sein: Die Dicke der die Dendritenspitze umgebenden Schicht unterkühlten SCN's plus die Wanddicke des Teflonschlauches müssen zusammen klein sein gegenüber der lateralen, zum jeweiligen  $\Delta T$  gehörenden Diffusionslänge

$$l_{\text{Diff.lat.}}(\Delta T) = 2D/v_{\text{lat.}}(\Delta T)$$

der paraboloiden Erstarrungsfront der Dendritenspitze; denn da  $T(x)$  mit  $x$ : = Abstand von der Erstarrungsfront - exponentiell abklingt, erbringt der Einsatz unterschiedlich wärmeleitender Materialien im flach ausklingenden  $T(x)$ -Bereich nur eine sehr geringe Rückwirkung auf die Steigung von  $T(x)$  im steil abfallenden Bereich an der Erstarrungsfront. Eine deutliche Änderung der Steigung von  $T(x)$  an der Stelle  $x = 0$  ist dagegen zu erzielen, wenn das Material an den Bereich großer Steigungen heranreicht, was mit der genannten Bedingung erfüllt wird. Nämlich definitionsgemäß ergibt sich  $l_{\text{Diff.}}$ , Bild 4-5, aus dem Abstand des Schnittpunktes der Tangente an  $T(x)$  in  $x = 0$  mit der Geraden  $y = T_{\infty}$  vom Punkte  $y = T_{\infty}|_{x=0}$  und  $x = l_{\text{Diff.}}$  befindet sich bereits im Anfangsbereich größerer Steigungen als der mittleren Steigung von  $T(x)$ .

In Lappe 1980, Seiten 101-103, wurde die Morphologie des frei wachsenden dendritischen Spitzenbereichs, also der Spitze selbst und den ersten etwa fünf Seitenästen, ausführlich beschrieben und dargestellt, daß für die Einhüllende dieses Bereiches gilt: Unabhängig von  $\Delta T$  beträgt die laterale Wachstumsgeschwindigkeit die Hälfte der axialen Wachstumsgeschwindigkeit. Demgemäß wäre also die radiale Diffusionslänge doppelt so groß wie die axiale, für die folgende Übersicht mit abgerundeten Werten gilt:

$\Delta T$ [K]	:	0,1	0,3	0,5	1,0	1,5	2,3
$l_{\text{Diff}}$ [mm]:		150	15	5	1,5	0,5	0,16

Unser Meßbereich überdeckt, soweit es die Auslenkung des dendritischen Diffusionsfeldes betrifft, diesen Unterkühlungsbereich; d. h., bei  $\Delta T = 2,3$  K sollte der Kapillarinne Durchmesser der Materialien unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit  $2 \cdot 2 \cdot 0,16 = 0,64$  mm nach Möglichkeit nicht

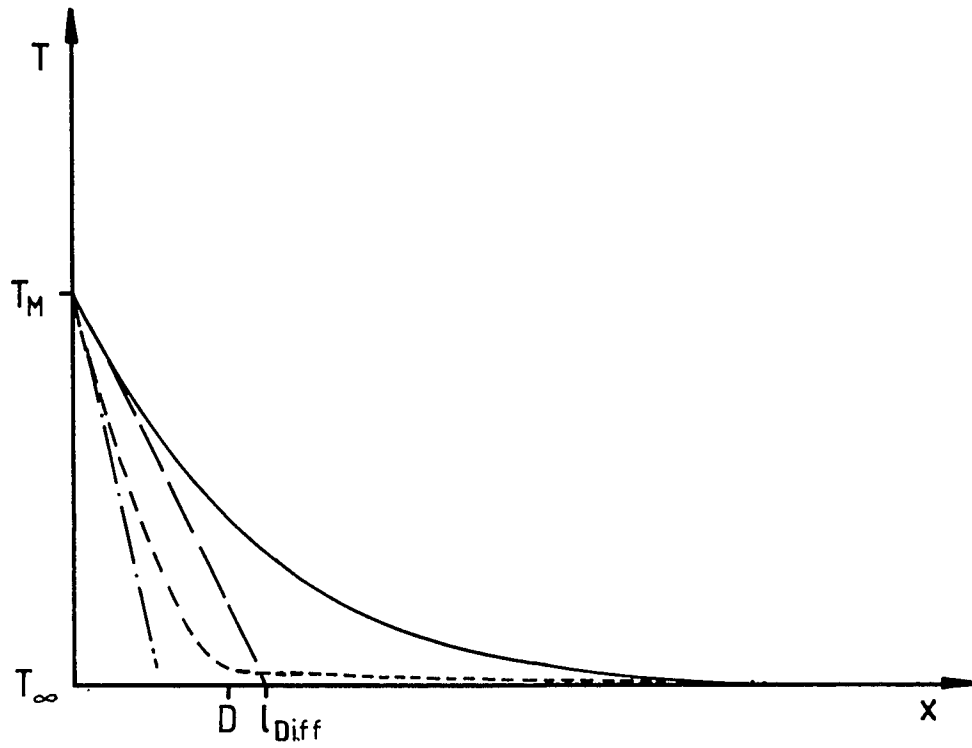


Bild 4-5: Nernst'sche Definition der Diffusionsgrenzschichtdicke  $l_{Diff}$ .  
Einsatz von Material stark erhöhter Wärmeleitfähigkeit und -diffusivität bis zum Abstand  $D$  von der Phasengrenze bewirkt eine Erhöhung des Diffusionsfeldgradienten an der Phasengrenze bis hin zur strich-punktierten Tangente.

übersteigen. Bei unseren Versuchsreihen betrug er maximal 0,5 mm; damit war o.g. Bedingung also selbst für den Extremfall  $\Delta T = 2,3 \text{ K}$  sehr gut erfüllt.

Nun zum weiteren Kapillaren Aufbau: Der Teflonschlauch ist radial nach außen hin auf einer Länge von ca. 5mm eng anliegend zunächst von der Duranglaskapillaren mit einer Wandstärke von 3,5 mm umgeben, dann folgen in radialer Richtung herstellungsbedingt 1,5 mm Plexiglaswandung. Da  $(\varrho \cdot c_p)_{\text{Duran}} \approx (\varrho \cdot c_p)_{\text{SCN}}$  führt hier also die etwa 5fach höhere Diffusivität des Glases zur etwa 5fach höheren Wärmeleitfähigkeit, die in Verbindung mit ersterer die latente Wärme entsprechend schneller von der Teflon- oder Polyurethanoberfläche ableitet und bei raschem Temperaturengleich in dem großen Glasvolumen mit - darauf bezogen - großer Wärmekapazität verteilt.

Da hier nicht der stationäre Fall relevant ist, muß die allgemeine Wärmeleitungsgleichung mit Wärmequellterm angewandt werden:

$$\dot{T} = \frac{\kappa}{\varrho \cdot c_p} \Delta T + \frac{1}{\varrho \cdot c_p} l$$

oder in Zylinderkoordinaten:

$$\dot{T} = \frac{\kappa}{\varrho \cdot c_p} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{\varrho \cdot c_p} l$$

Hierbei bedeutet:

$\Delta$ : = Laplaceoperator

$l$ : = Wärmequelldichte

(Wärmeerzeugung/Volumen)

Für  $\kappa$ ,  $\varrho$  und  $c_p$  sind die material- d.h. gebietspezifischen Werte zu berücksichtigen. Es sei angemerkt, daß weder eine große Wärmeleitfähigkeit bei kleiner Diffusivität - also aufgrund eines hohen Wertes für das Produkt  $\varrho \cdot c_p$  - noch eine hohe Diffusivität, also Temperaturleitfähigkeit, bei kleiner Wärmeleitfähigkeit für unsere Zwecke geeignet wären; im ersteren Fall würde schnell lediglich ein kleiner Bruchteil der latenten Wärme in die Oberflächenschicht des Materials abgeleitet, aber

aufgrund der geringen Diffusivität würde diese Schicht zu lange auf hoher Temperatur bleiben, um SCN deutlich wachstumsrelevant zu beeinflussen - mit anderen Worten in obiger Gleichung wäre aufgrund eines großen Nennerwertes die Krümmung von  $T(r) := \delta^2 T / \delta r^2$  an der Stelle  $r = r_i + dr$ , mit  $r_i :=$  Radius der Fremdmaterialkapillareninnenwand und  $dr :=$  dünne radiale Schichtdicke, entsprechend groß -, im zweiten Falle hätten wir trotz des raschen Temperatúrausgleichs im Fremdmaterial aufgrund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit einen entsprechenden Wärmestau, der nicht als solcher in die Fremdmaterialoberflächenschicht eindringt, sondern vor ihr im SCN bzw. Polyurethan oder Teflon selbst verbleibt, d.h., die analoge Krümmung befände sich an der Stelle  $r = r_i - dr$ .

Die im Kapillareninneren freiwerdende latente Wärme würde eine mittlere Temperaturerhöhung des Glases von lediglich ca. 0,02 K bewirken, selbst wenn man eine weitere Wärmeableitung in- und durch die Plexiglasschicht hindurch in die umgebende Schmelze unberücksichtigt ließe. Trotz  $\kappa_{\text{PMMA}} = 0,83 \kappa_{\text{SCN}}$  und  $(\rho \cdot c_p)_{\text{PMMA}} / (\rho \cdot c_p)_{\text{SCN}} = 0,89$  kommt jedoch beides Letztere zum Tragen, da sich wegen  $(\kappa, D)_{\text{Duran}} \approx 5 \cdot (\kappa, D)_{\text{SCN}}$  rasch an der Glas/Plexiglasgrenzschicht ein wärmeführender Temperaturgradient einstellt, der, obgleich von geringem Betrag, durch die im Verhältnis zur Teflon- bzw. Polyurethan/Glasgrenzschicht aber 25-fach größere und damit teils ausgleichend wirksame Grenz- bzw. Wärmedurchgangsfläche Wärme ableiten kann, die dann letztlich in der Schmelze primär konvektiv abgeführt wird.

Im Kapillarenaufbau folgt axial auf den soeben geschilderten Bereich ein analoger ca. 5 mm langer Bereich, der anstelle des Duranglases Plexiglas enthält. Hier ist die radiale Abführung der latenten Wärme also leicht vermindert gegenüber SCN, wobei der Glas/Plexiglasübergang von besonderem Interesse ist: Innerhalb der Glaskapillaren wird zwar primär die lateral freiwerdende latente Wärme des dendritischen Paraboloiden gegenüber dem Fall freien Wachstums bevorzugt abgeleitet, jedoch wird, wenn auch in geringerem Maße wegen des längeren Diffusionsweges und in stark veränderter Wärmeflußrichtung auch die überwiegend axial freiwerdende latente Wärme verstärkt abgeleitet, in nunmehr überwiegend radialer Richtung. Am Glas/Plexiglasübergang selbst "sieht" der wachsende Dendrit, sofern er noch ein Dendrit ist, plötzlich vor sich nur schlech-

te bzw. normale- und neben sich sehr gute Wärmeableitungsmöglichkeiten; d.h. sollten ihn nicht o.g. nicht originäre Wärmeflußrichtungen destrukturiert haben, so bieten sich hier zusätzliche stärkere, wenn auch temporäre Möglichkeiten.

Auf den 5 mm langen reinen Plexiglasbereich folgt ein ebenfalls 5 mm langer Bereich, der halbseitig - mit der Schnittebene durch die Kapillarenachse - aus Glas und halbseitig aus Plexiglas besteht. Der Dendrit "sieht" aus dem reinen Plexiglasbereich kommend also vor sich zur einen Seite gute, zur anderen Seite schlechte Wärmeableitungsmöglichkeiten. Ist er in diesen Bereich eingedrungen und liegt die (100)-Längsschnittebene durch seine Achse wie gewünscht in o.g. Schnittebene der Kapillaren, so sind seine Seitenäste einer  $\langle 100 \rangle$ -Richtung guten Wärmeableitungsbedingungen, die der entgegengesetzten  $\langle 100 \rangle$ -Richtung schlechten-, die der anderen  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen je zur Hälfte guten und zur Hälfte schlechten Wärmeableitungsbedingungen ausgesetzt. Analoges gilt für die Spitze selbst. Hier ergibt sich natürlich die höchst interessante Frage, wird er auf der einen Seite einen anderen Astabstand ausbilden als auf der anderen Seite?

Auf diesen Bereich folgt wiederum ein ca. 5 mm langer reiner Plexiglasbereich. Hier ist der Übergang vom vorhergehenden Bereich in diesen Bereich von Interesse. Ansonsten dient er als "Anlaufstrecke" auf den nächsten ca. 5 mm langen reinen Duranglasbereich. War unser erster reiner Duranglasbereich verbunden mit dem Übergang - in Wachstumsrichtung - Duran/Plexiglas, so zielt dieser Bereich auf den Übergang Plexiglas/Duran, an dem der Dendrit aus weiterer Entfernung einen - wegen des kleinen Kapillareninnendurchmessers praktisch geschlossen wirksam werdenden - Bereich hoher Wärmeleitfähigkeit vor sich hat, der sich - näherkommend - zunehmend in einen solchen distalen zirkulären - mit Aussparung des Kapillareninnenraumhohlzylinders - und dann primär lateralen Bereich wandelt.

Der auf diesen Duranglasbereich wiederum folgende ca. 5 mm lange Plexiglasbereich dient nicht der Wiederholung, sondern hat einen ganz anderen Sinn: Der aus diesem Bereich in den Bereich räumlich freien Wachstums austretende Dendrit soll damit auch analog zu den bisherigen Stufen

einem klar definierten Sprung hin zu den originären Diffusionsbedingungen freien Wachstums unterworfen werden; in der Nähe eines Glaskapillarenendes vermag er diese Diffusionsbedingungen erst nach längerer Wachstumsstrecke zu erreichen, denn hier bewächst wegen der höheren  $\lambda$ - und  $D$ -Werte, sowie der hohen konvektiven Wärmeableitungsmöglichkeiten zunächst die Kapillarenspitze mit einer Vielzahl kristallographisch gleichorientierter - da gemeinsam einkristalliner, weil einkristallinen Ursprungs - Dendriten "babys", deren jeweilige Hauptwachstumsrichtung sich aus den vorgegebenen  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen lediglich aus der Kompatibilität mit den räumlichen und thermischen Nebenbedingungen ergibt; näheres siehe Lappe 1980.

Aus diesem Babybewuchs ergibt sich dann in jeder möglichen  $\langle 100 \rangle$ -Richtung aus den größten und thermisch bevorzugten Sprößlingen jeweils ein  $\langle 100 \rangle$ -Hauptstamm, in der Regel also fünf; war die Hauptwachstumsrichtung des "Mutterdendriten" um ca.  $45^\circ$  gegenüber der Kapillarenachse geneigt, so kommen - dies wird aus den Nebenbedingungen verständlich - auch neue Hauptstämme in allen sechs  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen vor. Soll also der ursprüngliche Dendrit innerhalb der Kapillaren nun freiwachsend mikroskopisch weiterverfolgt werden, so ist dies in strengem Sinne nicht möglich; denn der Weg führt stets über das geschilderte Interaktionsgeschehen zu einem neuen Hauptstamm gleicher Hauptwachstumsrichtung. Dieser kann also durchaus gegenüber dem Dendriten innerhalb der Kapillaren parallel versetzt sein. Experimentell wichtig ist jedoch vor allen Dingen, daß die Spitze des neuen Hauptstammes infolge der - aufgrund des geschilderten Geschehens - großen freigewordenen Menge latenter Wärme erst in großer Entfernung von der Kapillarenöffnung in originärem Diffusionsfeld wächst; bei kleinen Unterkühlungen oder ungünstiger Meßzelle erreicht sie diesen Zustand überhaupt nicht mehr. Aufgrund dessen und der Zwischenstufe "Wettbewerb der Sprößlinge", wobei jedoch nur die Nebenbedingungen entscheiden, ist also ein klarer Sprung in den Diffusionsbedingungen nicht möglich.

Ganz anders sieht die Situation aus, wenn der Dendrit aus dem Duranglasbereich durch einen zwischengeschalteten Plexiglasbereich ausreichender Länge - die verwendete Länge von 5 mm ist ausreichend - in den Bereich freien Wachstums übertritt. Denn hier haben wir mit dem Sprung

hin zu räumlich freiem Wachstum auch einen klaren Sprung in den Diffusionsbedingungen; es gibt keinen Babybewuchs - da es keinen thermischen Grund hierfür gibt - und damit auch nicht fünf oder sechs neue Hauptstämme, sondern es wächst lediglich der Kapillarendendrit unter neuen thermischen und räumlichen Bedingungen, die eine stärkere Entwicklung seiner Seitenäste zulassen, weiter und bildet als solcher schließlich einen einzigen Hauptstamm. Der Übergang des Spitzenbereiches in den Raum freien Wachstums kann also in klarer Diffusionszuordnung mikroskopisch verfolgt werden. Streng erfüllt ist das Geschilderte bei reinem Plexiglaskapillarende ohne Innenauskleidung; bei einem solchen mit einer 1  $\mu\text{m}$  starken Polyurethaninnenbeschichtung wird ein Unterschied in der Praxis noch nicht deutlich. Es besteht jedoch bereits eine erkennbare Tendenz zur Ausbildung orthogonaler Hauptstämme bei der Innenauskleidung durch einen Teflonmikrominiaturschlauch.

#### 4.1.2 Die Herstellung von Meßkapillaren mit unterschiedlichen Wärmeleitungs-zonen

Die Herstellung der Kapillaren mit den soeben geschilderten unterschiedlichen Wärmeleitungs-zonen war extrem schwierig, daher sei sie in einigen Stichpunkten geschildert. Zu den nach Möglichkeit zu erfüllenden Eigenschaften zählte, daß der Übergang des Dendriten von dem einen in das andere Wärmeableitungsmedium mikroskopisch ohne Unterbrechung, d.h. also ohne unscharfe oder optisch ansonsten nicht nutzbare Zone am Wärmeableitungssprung selbst, erfaßt werden sollte. Dies bedeutete konkret, daß die unterschiedlichen Wärmeableitungsmedien in ihren optischen Brechungsindices so gut aufeinander abgestimmt sein mußten, daß ein beim Übergang entstehender Schärfentiefesprung vernachlässigbar gering im Verhältnis zum Durchmesser der Dendritenspitze war. Dies gelang mit einer geeigneten Glasauswahl und mit einer auf Duranglas abgestimmten speziellen Plexiglasmodifikation.

Doch wie ist dieses Plexiglas mit einer ca. 0,2 mm starken Kapillarbohrung mit glatter, polierter Innenwand zu versehen? Wie wird Glas und Plexiglas dann mit der notwendigen Exaktheit miteinander verbunden? Beides muß nicht nur aus thermischen Gründen vollständig glatt aneinander anliegen, denn z. B. der geringste Lufteinschluß im  $\mu\text{m}$ -Bereich führt



zur optischen Unbrauchbarkeit, da der Strahlengang dort stark ausgelenkt wird und dieser Bereich im Mikroskop als dunkler Fleck erscheint. Plexiglas besitzt einen 10-fach höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Duranglas; ein für diese Zwecke geeigneter Klebstoff existiert nicht, auch dürfte er nicht die thermische und optische Qualität beeinflussen und z. B. in den Kapillareninnenraum eindringen. Als Lösung bietet sich an, die Glasteile entsprechend zu halten und in einer geeigneten Form in Plexiglas einzugießen; jedoch ergeben sich damit eine Reihe neuer Probleme, wie wir sehen werden.

Zunächst müssen die Glasteile in ihren radialen Schnittflächen exakt senkrecht zur Achse geschliffen und poliert werden. Dies ist einmal notwendig, um einen späteren einwandfreien optischen Übergang zu gewährleisten, insbesondere aber auch aus folgendem Grunde: Bei der Beleuchtung des dendritischen Wachstums wird Licht an unpolierten Flächen wesentlich stärker absorbiert - und diffus gestreut - als an polierten Flächen; dies führt zur Temperaturerhöhung und bewirkt bei kleinen Unterkühlungen bereits die Unterbrechung des Wachstums, bei größeren immerhin eine Verfälschung.

Das Schleifen und Polieren geschah in einer hierfür entwickelten sinnreichen Halterung. Das Längshalbieren, Schleifen und Polieren eines 5 mm langen Duranglaskapillarenstückchens geschah in einer gesonderten Vorrichtung; hierbei war es nicht ganz einfach, den inneren Kapillarenhohlraum der Länge nach in seinem Durchmesser von 0,2 mm auf ca. 1/100 mm genau ausbruchfrei und scharfkantig zu teilen. Die so hergestellten Glasteile wurden äquial in einem Winkelprofil ausgerichtet, wobei das längshalbierte Glasteil mit einem zweiten Gegenstück unterlegt wurde. Die zu verwendenden Teile wurden dann miteinander verbunden, indem der Länge nach auf ihrem koaxialen Außenmantel vorsichtig mit Hilfe eines Mikrobrenners ein Glasstab von ca. 0,5 mm Durchmesser angeschmolzen wurde. Um die scharfen Kanten mit der Flamme nicht zu runden, lagen die Anschmelzpunkte jeweils ca. 2,5 mm von den Stirnflächen entfernt; der Stab war an diesen Punkten leicht hinuntergebogen, sodaß sein gerader Teil geringen Abstand vom Außenmantel hielt.

Die so justierte Glaseinheit galt es nun in der Weise in Plexiglas

einzugießen, daß der Plexiglaskapillarenhohlraum durch einen später hinauszuziehenden Draht oder dergleichen erzeugt würde. Der Draht mußte hierbei so bündig in den Glaskapillarhohlräumen und insbesondere an der Glaskapillarhalbschale anliegen, daß kein flüssiges Plexiglas eindringen konnte. Dies war kaum zu realisieren, da Glaskapillarenhohlraum und Draht besser als  $1/100$  mm in ihrem Durchmesser aufeinander abgestimmt sein müßten und da ein optimaler Draht, selbst mit konischem Ende, kaum bündig durch die Öffnungen der scharfkantig geschliffenen und polierten Kapillarstirnflächen hindurchgezogen werden kann, ohne kleine Glasausbrüche zu erzeugen. Auch erzeugt der Draht im Glaskapillarenhohlraum jedoch in jedem Falle einen Kapillarspalt, der unerwünscht Plexiglas hineinsaugen möchte. In Grenzen läßt sich dem durch geeignete Viskositätseinstellung begegnen. Man könnte auf den Gedanken kommen, die Kapillarspaltwirkung zur Erzielung einer durchgehenden inneren Plexiglasoberfläche zu nutzen; dies ist jedoch nicht möglich, u. a. deshalb, weil zur einwandfreien Aushärtung gewisse Mindestschichtdicken erforderlich sind.

Das Hauptproblem lag jedoch darin, den Draht unter Erhalt einer glatten und optisch einwandfreien Oberfläche zu entfernen. Da er auf größerer Länge bündig eingegossen ist, sind die resultierenden Gesamtadhäsions- und Gesamtreibungskräfte außerordentlich groß, sodaß lediglich VA-Drähte diese Prozedur überstanden. Die Oberflächen wiesen Schäden auf. Versuche mit zahlreichen Trennmitteln ergaben, daß die Trennmittel entweder unwirksam oder nicht ausreichend entfernbar waren oder eine schlechte Oberfläche hinterließen. Schließlich gab es noch ein anderes gravierendes Problem: Plexiglas erstarrt unter Volumenschwund von etwa 10 %. Dies führt je nach Gußausführung zu mehr oder weniger starkem Unterdruck in der erstarrenden Schmelze. Dieser bewirkt, daß die geringen Luftreste in den Kapillarspalten sich ausdehnen und zwar gerade zu den entscheidenden Glas/Plexiglasübergängen hin, so daß diese - ungeachtet der thermischen Störung beim Dendritenwachstum - optisch unbrauchbar werden.

Es mußte also ein "Draht" gefunden werden, der all diese Probleme löst, also die Glaskapillarstückchen an den Hohlraumenden leicht abdichtet, sie nicht beschädigt und eine glatte Plexiglasoberfläche hinterläßt, was bedeutet, daß er geringe Adhäsionskräfte aufweisen und beim Herausziehen

nach Möglichkeit dünner sein muß als bei der Hohlraumerzeugung. Man mag an Gummi denken. Dies ist jedoch aufgrund von Unzulänglichkeiten in der Oberflächengüte, der exakten Herstellbarkeit, der Einfädelpbarkeit und der Reißfestigkeit nicht einsetzbar. Ähnliches gilt für Silikonkautschuk; hier ist vor allem die Reißfestigkeit, selbst bei den geeignetsten Typen, zu gering.

Nylon und ähnliche Stoffe erwiesen sich als Materialien der Wahl. Sie besitzen eine hohe Reißfestigkeit, eine sehr glatte Oberfläche, praktikable Adhäsionskräfte; aufgrund ihrer Dehnbarkeit verjüngen sie sich an der jeweiligen Stelle ihres LoslöSENS von der geformten Oberfläche ausreichend, um sich bei geringen Reibungskräften problemlos entfernen zu lassen; sie dichten bei guter Passung an den Enden der Glaskapillarestückchen leicht ab, und zwar ohne quantifizierbare Eigenverformung, primär durch ihre Adhäsionskräfte zum Glas hin. Nun müssen, um eine ausreichende Passung zu erzielen und um auch für das dendritische Wachstum gleichbleibenden Kapillareninnendurchmesser zu erzeugen, Nylonfäden und Glaskapillareninnendurchmesser im  $\mu\text{m}$ -Bereich aufeinander abgestimmt werden. Der Glaskapillareninnendurchmesser läßt sich in dieser Stufung kaum verändern, die Nylonfäden können ohne Einbuße der Oberflächengüte nicht abgedünnt werden. Es bleibt also nichts anderes übrig, als hunderte von Nylonfäden aller möglichen Produkte, angefangen von Zahnbürsten (deren Borsten gefaltet und damit doppelt so lang sind, wie sie zu sein scheinen) bis hin zu Angelschnüren unter Ausnutzung der Produktionstoleranzen mit der Mikrometerschraube auszumessen.

#### 4.1.3 Spezielle Gußtechnik (Erstarrung von innen nach außen) zur Herstellung der Meßkapillaren

Ist nun der passende Faden eingesetzt, was bei der leichten Preßpassung nicht ganz einfach ist, und am freien Ende gerade justiert, kann mit dem Einbetten des Teils in eine geeignete Gußform und dem eigentlichen Guß begonnen werden. Es versteht sich von selbst, daß hier die Erzeugung einer glatten, optisch hochwertigen Oberfläche ein wichtiges Ziel war. Es gab jedoch drei weitere wichtige Aspekte:

In der Regel werden winzige Luftblasen an den Glasoberflächen einge-

schlossen und durch Adhäsionskräfte daran gehindert aufzusteigen. Daher wurde die Möglichkeit geschaffen, alle Flächen dieser Teile überwiegend aufsteigend, also von unten nach oben benetzend, einzugießen. Der zweite Punkt betrifft die Neigung zur Lunkerbildung wegen des großen Schwunds von ca. 10 %. Durch ein sinnreiches Verfahren konnte erreicht werden, daß die Erstarrung primär von den Glasteilen her, also radial von innen nach außen hin einsetzt. Dies verhindert zwar die Lunkerbildung an den Glasoberflächen, nicht jedoch an den Formoberflächen. Daher wurde weiterhin dafür gesorgt, daß aus einem zirkulär ein - später nicht benutztes - Kapillarenstück umgebenden Speiser Schmelze zirkulär mantelförmig nachfließen kann. Hierbei ist es naturgemäß wichtig, sicherzustellen, daß das Speiservolumen länger flüssig bleibt und daß die Erstarrung neben der geschilderten radialen Komponente einen Anteil solcher Komponente besitzt, die vom speiserfernsten Punkt zu ihm hin zeigt.

Durch dieses Verfahren wurde auch gleichzeitig der dritte Aspekt erfüllt: Es hatte sich gezeigt, daß trotz der leichten Glas/Nylondichtung der entstehende Unterdruck minimal gehalten werden muß. Durch die Erstarrung von innen nach außen konnte nunmehr erreicht werden, daß die Austrittsbereiche des Nylonfadens aus den Glaskapillarstückchen, bzw. sein Anlagebereich an das Halbstückchen durch erstarrendes oder erstarrtes Material bereits abgedichtet waren, bevor ein wirksam werdender Unterdruck überhaupt einsetzt.

Nach Abschluß der normalen Polymerisation wurde das Glas/Plexiglasteil jeweils in der Form und mit eingesetztem Faden getempert. Hierbei wurden vier Ziele verfolgt:

- 1.) Bei hohen Temperaturen auch noch die letzten freien Monomere zu polymerisieren. Die Vervollständigung der Polymerisation ist wichtig, um später die Reinheit des SCN nicht durch hindurchdiffundierende Monomere zu gefährden.
- 2.) Die Festigkeit, Härte und Oberflächengüte zu erhöhen.
- 3.) Die inneren Spannungen abzubauen.
- 4.) Den spannungsfreien Zustand nahe der späteren Betriebstemperatur einzufrieren, was Folgendes bedeuten soll: Duranglas besitzt einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $3,25 \cdot 10^{-6}/K$ ,

Plexiglas hingegen von  $70 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ . Ein spannungsarmer Zustand nahe Raumtemperatur würde einen spannungsreichen Zustand bei der Betriebstemperatur von ca.  $60^\circ\text{C}$  und damit bei geringerer Festigkeit bedeuten. Die Gefahr des Loslösens der Plexiglasflächen von den Glasflächen ist hierbei sehr groß. Ein spannungsreicher Zustand bei Zimmertemperatur ist hingegen wegen der relativ kurzen Verweilzeit und deutlich höheren Festigkeit bei dieser Temperatur unkritischer. Es erschien optimal, den spannungsfreien Zustand, betriebstemperaturnah zwischen beiden Temperaturen, nämlich bei  $55^\circ\text{C}$  anzustreben. Wir gingen folgendermaßen vor: Langsames Hochheizen im Verlaufe von ca. 6 Stunden auf ca.  $80^\circ\text{C}$ , Halten dieser Temperatur für etwa 24 Stunden mit kurzzeitiger (20 Minuten) Erhöhung auf ca.  $85^\circ\text{C}$  nach etwa 20 Stunden, langsames Herunterkühlen im Verlaufe von ca. 20 Stunden auf  $55^\circ\text{C}$ , schlagartiges Abkühlen auf Zimmertemperatur.

Abschließend wurde die Glas/Plexiglaskapillare entformt, der Faden gezogen und die Kapillare innen mittels Desmodur-Desmophen-Lack polyurethanbeschichtet. Nach dessen Polymerisationszeit von ca. 8 Stunden wurde, um die Polymerisation zu vervollständigen und um Lösungsmittelreste zu entfernen, nochmals für ca. 16 Stunden bei  $55^\circ\text{C}$  unter Vakuum temperiert. Um ein späteres Hinausdiffundieren von eventuell trotz der geschilderten Maßnahmen noch vorhandenen restlichen PMMA- oder Polyurethanmonomeren zu verhindern, wurde die Glas/Plexiglaskapillare mehrfach für jeweils 24 Stunden in jeweils neuen geringen Mengen Reinst-SCN bei  $59^\circ\text{C}$  "ausgelaut". Es konnte bei den späteren Experimenten keine Schmelzpunktniedrigung festgestellt werden.

Die Herstellung der mit Teflon innenausgekleideten Kapillaren verlief ähnlich. Hierbei liegt ein Problem darin, eine gute Passung zwischen Teflonmikrominiaturschlauch und Glaskapillare zu erzeugen, da beides nicht in  $\mu\text{m}$ -Abstufungen erhältlich ist; der Teflonschlauch läßt sich jedoch bei etwa  $320^\circ\text{C}$  durch vorsichtiges Strecken verjüngen.

Alternativ wurden analoge Kapillaren mit Teflonmikrominiaturschlauch, jedoch ohne Plexiglas hergestellt. Die Rolle des Plexiglasses wird also von umgebender SCN-Schmelze übernommen. Die Herstellung dieser Kapil-

laren ist zwar einfacher, die optische Beobachtungsqualität jedoch schlechter; es tritt einmal ein Schärfentiefesprung auf und zum anderen ist der nutzbare Schärfentiefebereich deutlich geringer, da der optische Strahlengang durch die Schmelze unmittelbar auf die starke Krümmung des Schlauches trifft. Ebenso wurden dergleichen Alternativkapillaren mit sehr kurzem (ca. 1 mm) PVC-Mikrominiaturschlauchendstück, welches die Rolle des Plexiglasendes zur Unterdrückung der orthogonalen Hauptstämme übernimmt - hier jedoch als zusätzliche, eigenständige Zone -, hergestellt.

#### 4.1.4 Räumliche Auslenkung des wachsenden Dendriten

Hierbei gilt es, den wachsenden Dendriten durch mechanische Führungsbahnen in von seiner natürlichen  $\langle 100 \rangle$ -Wachstumsrichtung abweichende Ausbreitungsrichtungen zu zwingen und sein Verhalten zu beobachten. Es liegt nahe, hierzu gebogene Kapillaren - ebenfalls mit einem Innendurchmesser von 0,21 mm - zu verwenden. Durch die Auswahl geeigneter Materialien läßt sich einmal zusätzlich darüber etwas aussagen, welchen Einfluß hierbei eine unterschiedliche Wärmeableitung hat, und zum anderen läßt sich eben hiervon abstrahieren, auf stets gleich oder ähnlich bleibende Effekte.

Als Material mit hoher Wärmeableitung wurde wiederum Duranglas eingesetzt; aus technischen Gründen betrug der äußere Kapillarendurchmesser nicht mehr 7 mm sondern 2,1 mm. Diese Kapillaren wurden in der Glasbläserei entsprechend Bild 4-4 doppelschlaufenförmig gebogen; leider ließ sich eine geringe Verjüngung des Innendurchmessers in den Bogenstücken nicht vermeiden, sie hat jedoch qualitativ auf das wesentliche Selbststabilisierungsgehehen keinen signifikanten Einfluß, wie sich später bei einer Vielzahl von Experimenten in unterschiedlichen ähnlichen Kapillaren zeigte.

Als Material mit geringer Wärmeableitung konnte Plexiglas hierbei nicht eingesetzt werden, denn leider lassen sich die doppelschlaufenförmigen Kapillaren nicht in der Weise in Plexiglas gießen, daß ein entsprechend gebogener Nylonfaden - in geeigneter Weise fixiert - in Plexiglas eingegossen wird; die kurvenbedingten Reibungskräfte sind beim Entfernen des

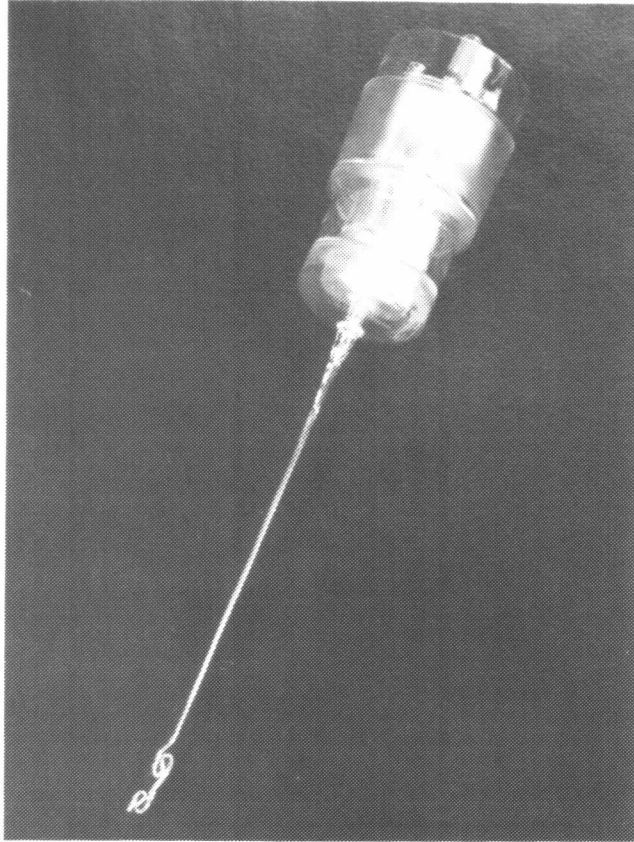


Bild 4-4: Meßkapillare mit doppelschlaufenförmiger räumlicher Auslenkung;  $\lambda$ , D-Wand  $\Delta 5 \cdot \lambda$ , D-SCN gefolgt von  $\lambda$ , D-Wand  $\Delta 0,8 \cdot \lambda$ , D-SCN. Hier komplett gezeigt mit innerem Impfkopf und Impfkapillaren.

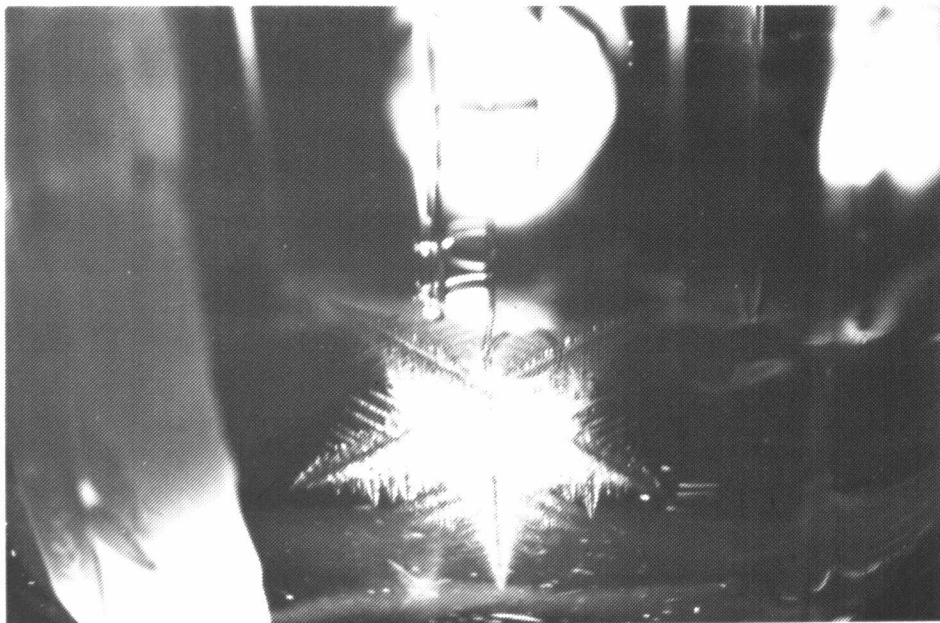


Bild 4-3: Meßkapillare mit Helix und bereits makroskopischem Dendritenstern nach der Messung.

Fadens zu groß. Es wurde daher ein geeigneter Mikro-PVC-Schlauch gesucht, der in die o. g. Form gebogen wurde.

Im allgemeinen sind derartige PVC-Schläuche für diese Zwecke ungeeignet, denn ihre Außen- und - was besonders wichtig ist - Innenoberfläche ist im mikroskopischen Bereich außerordentlich uneben. Solche Erhabenheiten an der Innenoberfläche erscheinen im Mikroskop mit ähnlichen Grauwerten wie Dendritenästen und führen so zu Fehlerquellen; außerdem führen sie auch zu realen Fehlerquellen durch räumliche Einflußnahme auf den wachsenden Dendriten. Schließlich sind solche Schläuche auch im allgemeinen nicht klar durchsichtig. Nach langem Suchen und mit Glück fanden wir einen glasklaren Schlauch mit ausgezeichnet glatten Wänden, hoher Flexibilität und zudem noch in den Idealmaßen 0,21 mm Innen- und 2,1 mm Außendurchmesser; er ist ursprünglich in erster Linie für medizinische Zwecke entwickelt worden, seine glatten Wände sollen die Trombozytenaggregation verhindern.

Dieser Schlauch wurde in geeigneter Weise in Doppelschlaufenform fixiert und dergestalt bei etwa 100 °C soweit und solange erweicht, daß er diese Form in etwa spannungsfrei einnahm. Danach wurde er wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und behielt diese Form - auch bei 60 °C - bei. Nun ergab sich jedoch das Problem der geeigneten Glas/PVC-Verbindung; hierzu wurde das Glasende konisch angeschliffen und poliert, der PVC-Schlauch in analoger, jedoch etwas kleinerer konisch-zylindrischer Form unter Wärmeeinfluß aufgeweitet - also 0,21 mm → ca. 2 mm Innendurchmesser - und beides ineinandersteckt. Diese Verbindung aufgrund von Adhäsion und Eigenspannung des PVC war sehr zuverlässig. Ein stufenförmiger Glas-PVC-Übergang war bei diesen Versuchen ja von der experimentellen Zielsetzung her nicht angestrebt. Als Letztes galt es enthaltene Weichmacher zu entfernen. Hierzu wurde das Glas-PVC-Teil zunächst 2 Tage unter Vakuum bei 60 °C temperiert; danach wurde es mehrfach für jeweils 2 Tage in jeweils neuen kleineren Mengen Reinst-SCN bei 60 °C temperiert. Es entstand ein praktisch unflexibles Material von unerwartet hoher Härte.



#### 4.1.5 Diffusive- mit nachfolgender räumlicher Auslenkung

Für diese Versuchsreihen wurden reine Glas-Teflon-Kapillaren eingesetzt, wie sie zum Schluß des Kapitels 4.1.1 beschrieben wurden, jedoch mit der Veränderung, daß die Teflonkapillare nach der letzten äquiauxialen Beobachtungsstrecke mit SCN-Umgebung nicht zwecks Beobachtung freien Wachstums endet, sondern zuvor noch in einer ca. 15 mm langen helixförmig gebogenen Verlängerung mit wiederum äquiauxialem Ende den Dendriten räumlicher Auslenkung unterwirft. Während sich die schlaufenförmige Auslenkung auf die Auslenkung in einer Ebene bezog, kommt hier die dritte räumliche Komponente hinzu; gleichzeitig ist die Auslenkung jedoch nicht wechselnd, sondern gleichsinnig. Die Form einer eingängigen Helix wurde gewählt, um das dendritische Wachstumsgeschehen in der als Keimselektor im Gießereiwesen weitverbreiteten Helix "transparent" zu machen.

#### 4.1.6 Freies dendritisches Wachstum und Meßzellenanpassung

Vervollständigend sollte neben dem Wachstum unter Diffusions- und räumlicher Auslenkung an identischem Dendriten bei identischer Unterkühlung - also in eineindeutiger Zuordnung - die möglicherweise vorhandene Spitzenoszillation auch bei freiem Wachstum gemessen werden. Der Übergang des wachsenden Dendriten aus Kapillaren besser- oder aber schlechter- bzw. gleich wärmeleitenden Materials als  $SCN_1$  hin zu freiem Wachstum wurde - soweit es meßstreckenrelevant ist - bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Wurden die Diffusionsfelder bisher wesentlich durch die Kapillaren bestimmt, bzw. stand die räumliche Auslenkung im Vordergrund, so erfordert insbesondere freies Wachstum, die Meßzelle in Form und Maßen so auszulegen, daß die auftretenden Diffusionslängen innerhalb der unterkühlten Schmelze frei erreicht werden können, ohne durch die Meßzellenwandung beeinflusst zu werden.

Wir wählten daher eine zylindrische Form mit halbkugeligen Enden von 9,5 cm Länge und 6 cm Durchmesser, vgl. Bild 4-1. Aus Gründen der Reinerhaltung der Substanz und der optischen Qualität wurde Quarzglas gewählt. Die Meßzelle besitzt ein planes Fenster von 85 mm Höhe und 40 mm Breite, geometrisch gelegen in einem Längsschnitt durch den Zylinder in 23 mm Achsabstand. Nach oben hin öffnet sich die Meßzelle in ein 17

cm langes Rohr von 15 mm Durchmesser, das nach den ersten 6 cm - anschließend an einen Quarz-Pyrexglas-Übergang - von der ersten bzw. untersten Temperaturzone der mit der Meßzelle verbundenen Impfeinrichtung umgeben wird. Der untere Außenmantel dieser Zone wird durch einen Kernschliff NS 71/51 gebildet.

#### 4.1.7 Thermostatisierung der Meßzelle

Die Meßzelle wird einschließlich der ersten sechs Anschlußrohrzentimeter - welche als Temperaturentkoppelungszone hin zu o.g. Temperaturbereich dienen - von thermostatisiertem Wasser einer Regelgüte von  $\pm 10^{-2}$  K bei einer Langzeitkonstanz des Regelpunktes von  $\pm 10^{-3}$  K über die Gesamtdauer der Versuche umspült. Als dessen Behältnis dient ein zur Meßzelle konzentrisches, analog geformtes Quarzrohr von 8 cm Durchmesser - unten halbkugelig und mit planem Frontfenster - welches die Meßzelle in etwa äquidistant umgibt und mit seinem Oberteil - ausgebildet als Hülsenschliff NS 71/51 - auf o.g. Kernschliff gesteckt wird. Diese kompakte Form wurde aus Gründen der optischen und beleuchtungstechnischen Zugänglichkeit - so kann z.B. eingeschränkt auch von unten in Richtung auf die wachsende Spitze zu beobachtet werden - und als erster Schritt auf eine Miniaturisierung hin für eventuelle spätere  $\mu$ g-Experimente gewählt.

Aus gleichen Gründen wurden die Schlauchzuführungen auf den optisch und beleuchtungstechnisch unkritischen Teil dicht unterhalb des Hülsenschliffes - also oberhalb der Meßzelle - konzentriert. Dies und die Kompaktheit bedingen jedoch besondere Maßnahmen der Wasserführung, um dennoch eine starke und zudem erschütterungsfreie Umspülung zu erzielen. Daher wurden zunächst vier mit 20 mm Durchmesser sehr groß dimensionierte, sehr schräg angestellte und weit auslaufende Quarzrohre in oben genanntem Bereich äquidistant angeschmolzen, wovon jeweils zwei benachbarte der Zu- bzw. Ableitung dienten. Diese Rohre konnten in den inneren Bereich nicht dergestalt verlängert werden, daß sie das thermostatisierte Wasser ausreichend in den Zwischenraum zwischen Meßzelle und Wasserbehältnis lenken, da die Meßzelle dann nicht mehr in den Behälter gesteckt werden könnte. Um also einen Wasserkurzschlußkreislauf oberhalb der Meßzelle zu vermeiden, wurden neue Wege beschritten:

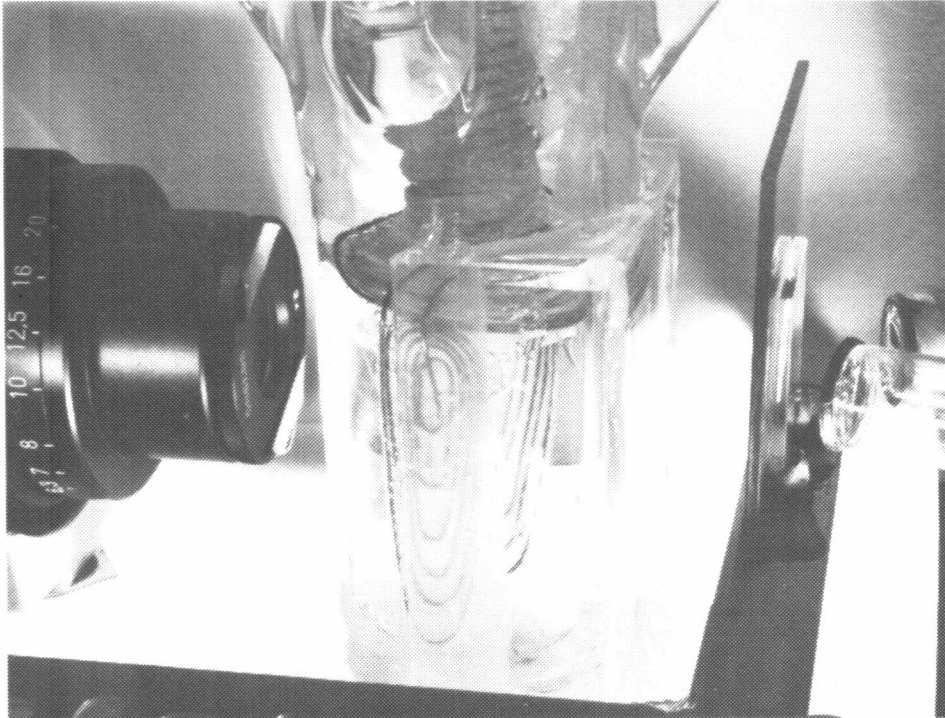


Bild 4-6: Silikonkautschukfolien, hier gegenüberliegend, sorgen durch kiemenartige Wasserlenkung für eine optimale Umspülung der Meßzelle.

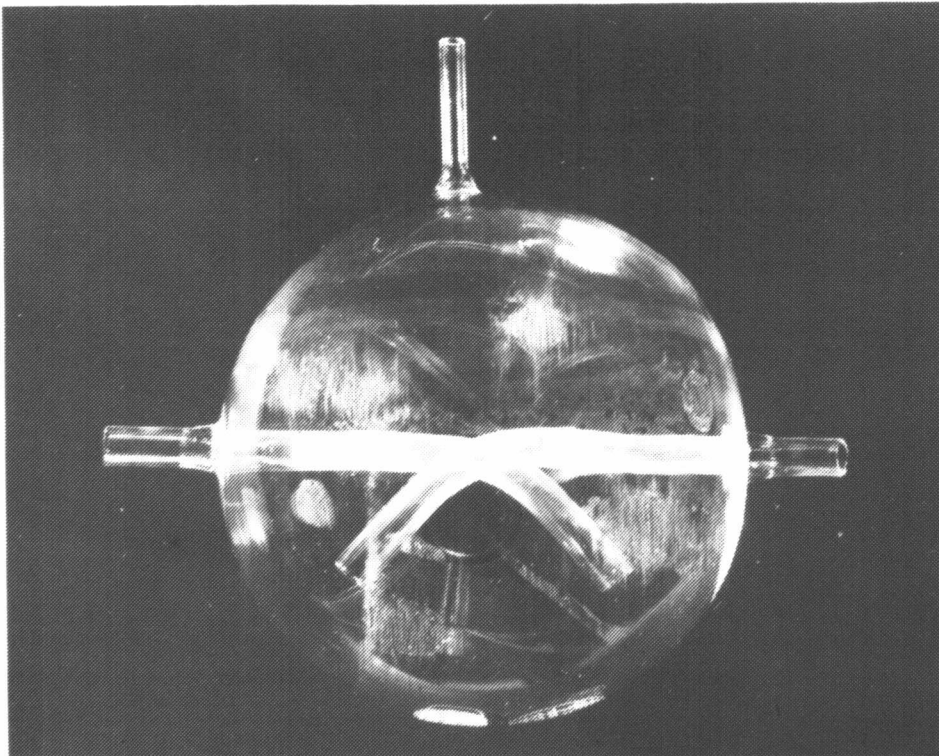


Bild 4-7: Von uns entwickelter Gasdruck-Pulsationsdämpfer für Thermostatisierungskreisläufe mit Gasdruckanschluß oben. Es werden jeweils zwei Dämpfer in einen Kreislauf geschaltet, einer in den Vor- und einer in den Rücklauf.

Die Wassereintrittsöffnungen wurden von innen großformatig mit wasserlenkenden segel- bzw. kiemenartigen Silikonkautschukfolien - durch Ankleben - versehen, die das Wasser jeweils mit breitem zirkulären Austrittsspalt in o. g. Zwischenraum lenkten, siehe Bild 4-6. Der Silikonkautschukrand dieses Austrittsspalt wurde jeweils noch mit dort und glasseitig angeklebten Silikonkautschukfäden gesichert. Neben der optimalen Umströmung wird hiermit erreicht, daß sich die Meßzelle in den Thermostatisierungsbehälter stecken läßt: Die Silikonkiemen klappen hierbei zu. Sie erfüllen außerdem noch eine Nebenfunktion, indem sie Wasserumlenkkräfte weich abfangen.

Der Erschütterungsfreiheit der Thermostatisierung der Meßzelle sowie auch der Impfeinrichtung mußte erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden, denn Schwingungsamplituden der Kapillaren im 1-10  $\mu\text{m}$ -Bereich wirkten sich bereits gravierend in der Beobachtung des dendritischen Wachstums sowie in der Störung des freien Wachstums aus - bis hin zum Abbrechen des weichen, an dem geringen Querschnitt von ca.  $0.03 \text{ mm}^2$  angewachsenen bis zu einigen Zentimetern langen Dendriten, der ja auch schwerer ist als die ihn umgebende Schmelze. Zunächst wurden die naheliegenden Maßnahmen ausgeschöpft: Weiche Silikonschläuche statt relativ starrer PVC-Schläuche, große Querschnitte, große Biegungen; Druck- und Saugpumpen, die im Gegensatz zu allein verwendeten Druckpumpen ein erschütterungsgünstigeres und "druckfreies" Durchströmen ermöglichen und schließlich Pumpen mit bei gleicher abgegebener Leistung erhöhter Schaufelzahl, also geringerem Fördervolumen pro Schaufelbewegung und damit schwächerer Pulsation. Dennoch waren diese und ähnliche Maßnahmen völlig unzureichend.

Den durchschlagenden Erfolg brachten von uns entwickelte Gasdruck-Wasserstoßdämpfer, siehe Bild 4-7. Wie zu erkennen, liegen die Endstücke der Zu- und Ableitung um  $90^\circ$  versetzt innerhalb derselben Schnittebene durch den Mittelpunkt der Glaskugel und enden in jeweils gleichem Abstand von etwa 15 mm zur Kugelwand. Im Betrieb steigt das Wasser etwa bis zur Höhe eines Drittels des Durchmessers. Das Funktionsprinzip ist Folgendes: Die Pulsation des einströmenden Wassers und des an der gegenüberliegenden Kugelfläche reflektierten Anteils besitzt keine Komponente, die in das um  $90^\circ$  versetzte Auslaßendstück hineinreflektiert

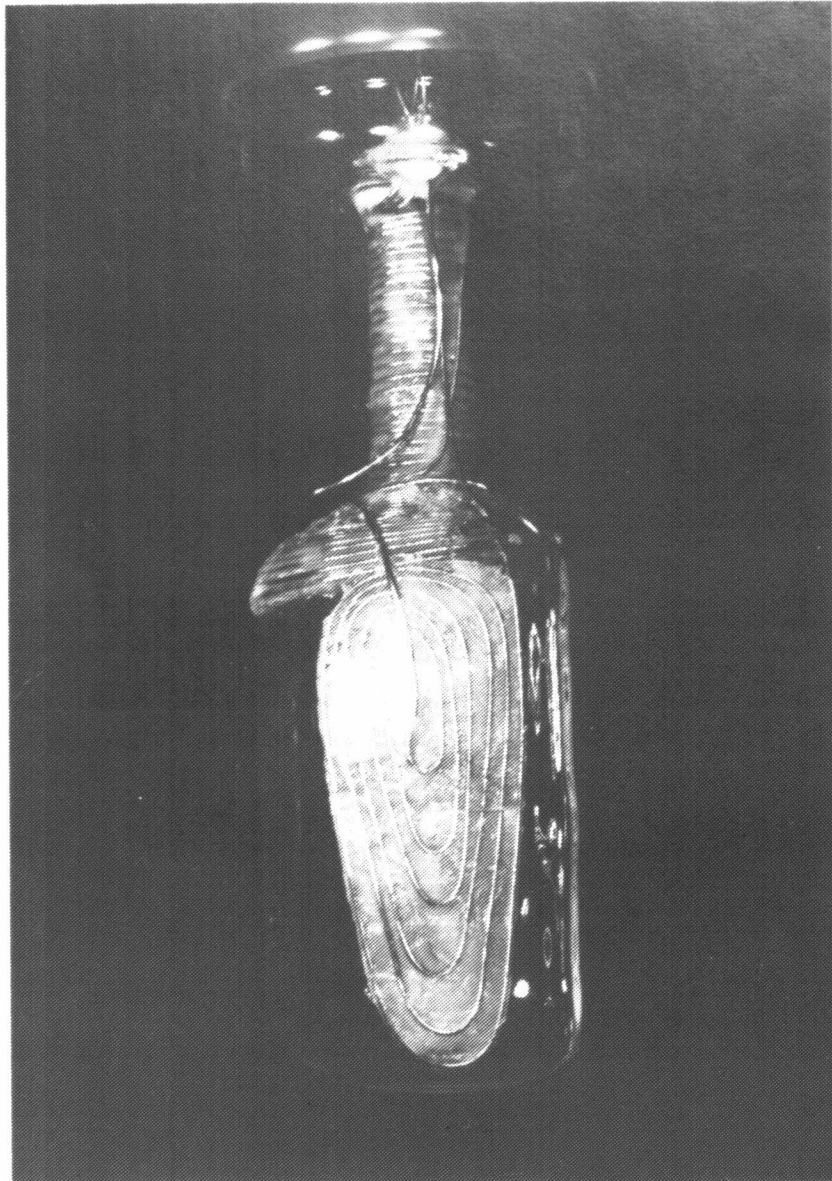


Bild 4-8: Meßzelle mit zweistufiger Gradientenheizung. Nach erfolgter Messung ergänzt die Gradientenheizung das mit ansteigender Temperatur umströmende Thermostatisierungswasser, um ein zerstörungsfreies Aufschmelzen der Substanz zu ermöglichen.

werden könnte. Das ausströmende Wasser fließt lediglich aufgrund des herrschenden Gasdruckes aus der Kugel und dieser federt die Eingangspulsation - ohne daß sie sich über das kompressible Gas weiterleiten könnte - weich zu einem steten Fluß ab.

Zusätzlich zu der bisher geschilderten Thermostatisierung, deren Temperatur in oberer Meßzellennähe mit dem Quarzthermometerfühler - eingeführt durch einen Ableitungsschlauch bzw. -rohr und abgedichtet gegen diesen - gemessen wurde, siehe Bild. 4-6, war eine Gradientenheizung, Bild 4-8, der Meßzelle notwendig: Die Meßzelle kristallisiert einschließlich Temperaturentkoppelungsrohr nach Abschluß eines jeden Versuches je nach dessen eingestellter Unterkühlung mehr oder weniger schnell ganz zu. Da sich die feste SCN-Phase jedoch beim Aufschmelzen ausdehnt, würde bei einfacher Erhöhung der Thermostatisierungstemperatur auf oder über Schmelztemperatur die Meßzelle platzen. Um dem entgegenzuwirken, muß dafür Sorge getragen werden, daß aufschmelzendes SCN sich hin zu noch oder bereits flüssigem SCN mit angrenzender Gasphase ausdehnen kann.

Dies wurde dadurch realisiert, daß einer langsam zunächst bis dicht unter Schmelztemperatur ansteigenden Thermostatisierungstemperatur eine Gradientenheizung dergestalt überlagert wurde, daß SCN im Außenmantelbereich sukzessive vom obersten Teil des Temperaturentkoppelungsrohres bis hin zum untersten Meßzellenteil aufschmolz, wobei natürlich darauf geachtet werden muß, daß SCN im entsprechenden Bereich der Impfeinrichtung oberhalb des Temperaturentkoppelungsrohres bereits aufgeschmolzen ist. Dieses gerichtete Aufschmelzen im Außenmantelbereich - bei der Meßzelle selbst ja sogar nur in Längsteilen dieses Außenmantels - ist ausreichend, um ein Platzen zu verhindern; das restliche Aufschmelzen kann in üblicher Weise - unter Ableitung der Volumenzunahme über diesen Außenmantel - erfolgen.

Die Gradientenheizung wurde in zwei Heizkreisen aus isoliertem und Vummanteltem Heizleiter gewickelt bzw. gebogen. Der erste Kreis umfaßte Temperaturentkoppelungsrohr und den oberen Teil des Meßzellenüberganges; diese Teile wurden mit Heizleiter in variierter Dichte umwickelt, der dann mit Silikonkautschuk fixiert wurde. Der zweite Kreis umfaßte den

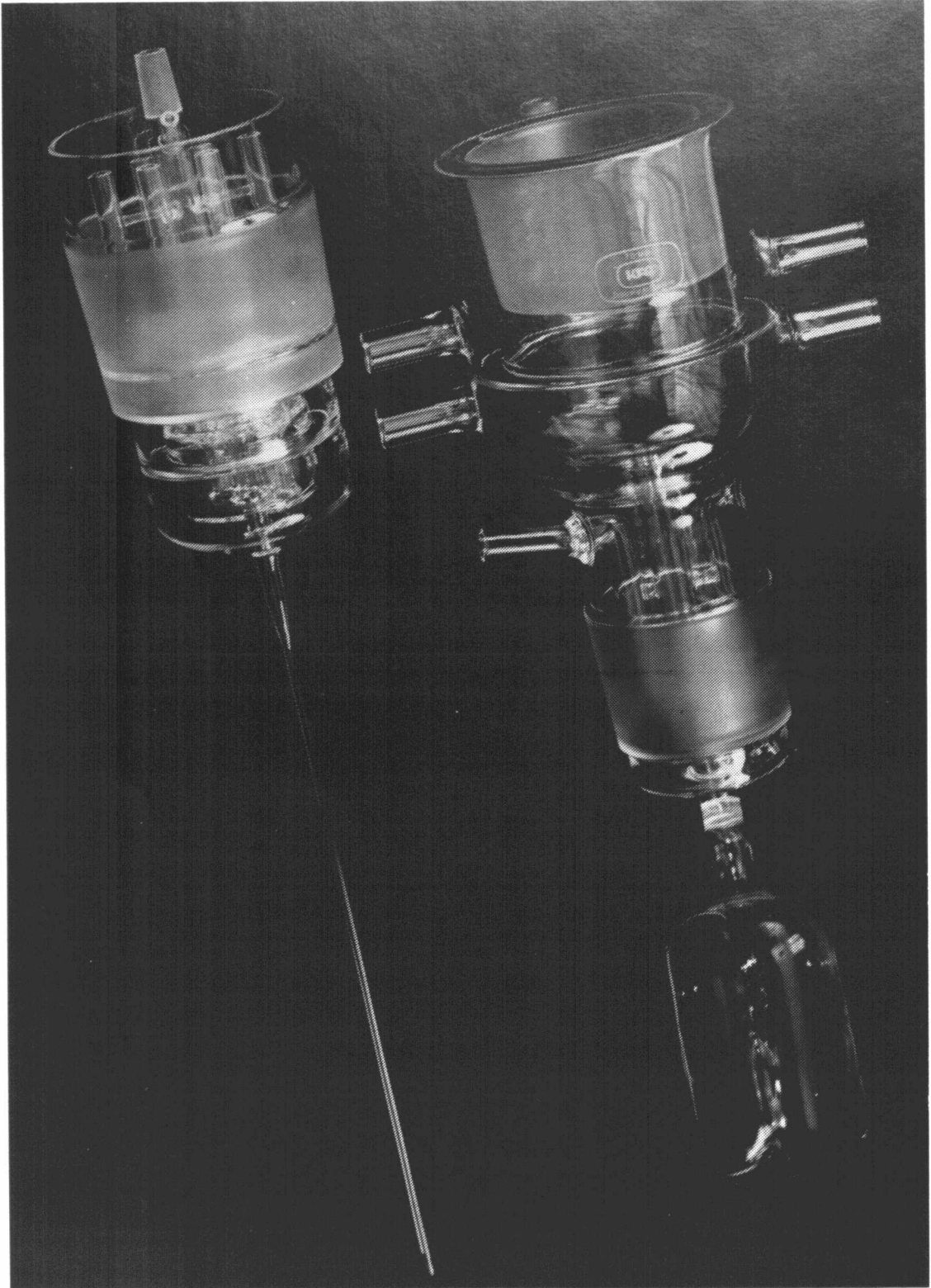


Bild 4-9: Innerer Impfkopf mit Temperaturentkoppelungszone und Kapillare, äußerer Impfkopf mit verlängerter Entkoppelungszone und Meßzelle, welche bis zum unteren Schliff von thermostatisiertem Wasser der Temperatur  $T_m - \Delta T$  umspült wird.

unteren Teil des Meßzellenüberganges und die "Ohrenschützer", siehe Bild 4-8. Diese Form wurde gewählt, da die restlichen Teile der Meßzelle aus beobachtungs- und beleuchtungstechnischen Gründen frei bleiben mußten.

Diese letztere Heizung wurde bei etwa 10-fach höherer Leistungseinstellung (5 W → 50 W) auch zur Einleitung des Stoppens des Kapillaren-dendriten bei der in situ Schmelzpunktbestimmung benutzt. Ein lokalisiertes Stoppen wäre mit dem trägen Thermostatisierungskreislauf nicht möglich gewesen.

#### 4.2 Impftechnik

In der Einleitung und Zielsetzung wurde bereits dargetellt, auf welche Weise die Aufgabenstellungen die Entwicklung einer Impftechnik notwendig machten, welche iteratives dendritisches Wachstum einstellbarer und vor Versuchsbeginn bekannter Orientierung über einen weiten Unterkühlungs-bereich ermöglicht.

Der Impfkopf, Bilder 4-9 bis 4-11, vermag die genannten Aufgaben durch sinnvolles Zusammenwirken verschiedener Temperaturzonen und -gradienten zu erfüllen. Wie zu erkennen, besteht er im wesentlichen aus drei Teilen, die zwiebelartig ineinandergesteckt sind. Der äußere Teil bildet gleichsam eine sich tulpenförmig aufweitende Verlängerung der Meßzelle bzw. des Temperaturentkoppelungsrohres und zwar in der Weise, daß er - von thermostatisiertem Wasser durchströmbar - doppelwandig mit zwei in der Höhe aufeinanderfolgenden Zonen der Temperatur  $T_{\text{Ventil}}$  mit  $T_m + dT \geq T_V \geq T_m - \Delta T$  und  $T_m + dT$  ausgeführt ist. Hier hineingesteckt werden kann mittels eines Normschliffes 85/55 der mittlere Teil, der die Verlängerung der Kapillaren bildet und der in seinem doppelwandigen, durchströmbareren Außenmantel die Temperaturstufung des ihn in geringem Abstand circular umgebenden Außenteils höhengleich wiederholt. Auf diese Weise ist das sich oberhalb der Meßzelle und des Temperaturentkoppelungsrohres zwischen Außen- und Mittelteil bis zur Höhe  $O_a$  befindliche SCN einer konvektionsarmen Temperaturschichtung ausgesetzt. Es ist also ersichtlich, daß trotz auf  $T_{\infty} = T_m - \Delta T$  unterkühlter Schmelze in der Meßzelle, deren freie äußere Oberfläche  $O_a$  stets oberhalb  $T_m$  bleibt, um eine dort ansonsten bevorzugt einsetzende Keimbildung zu verhindern.



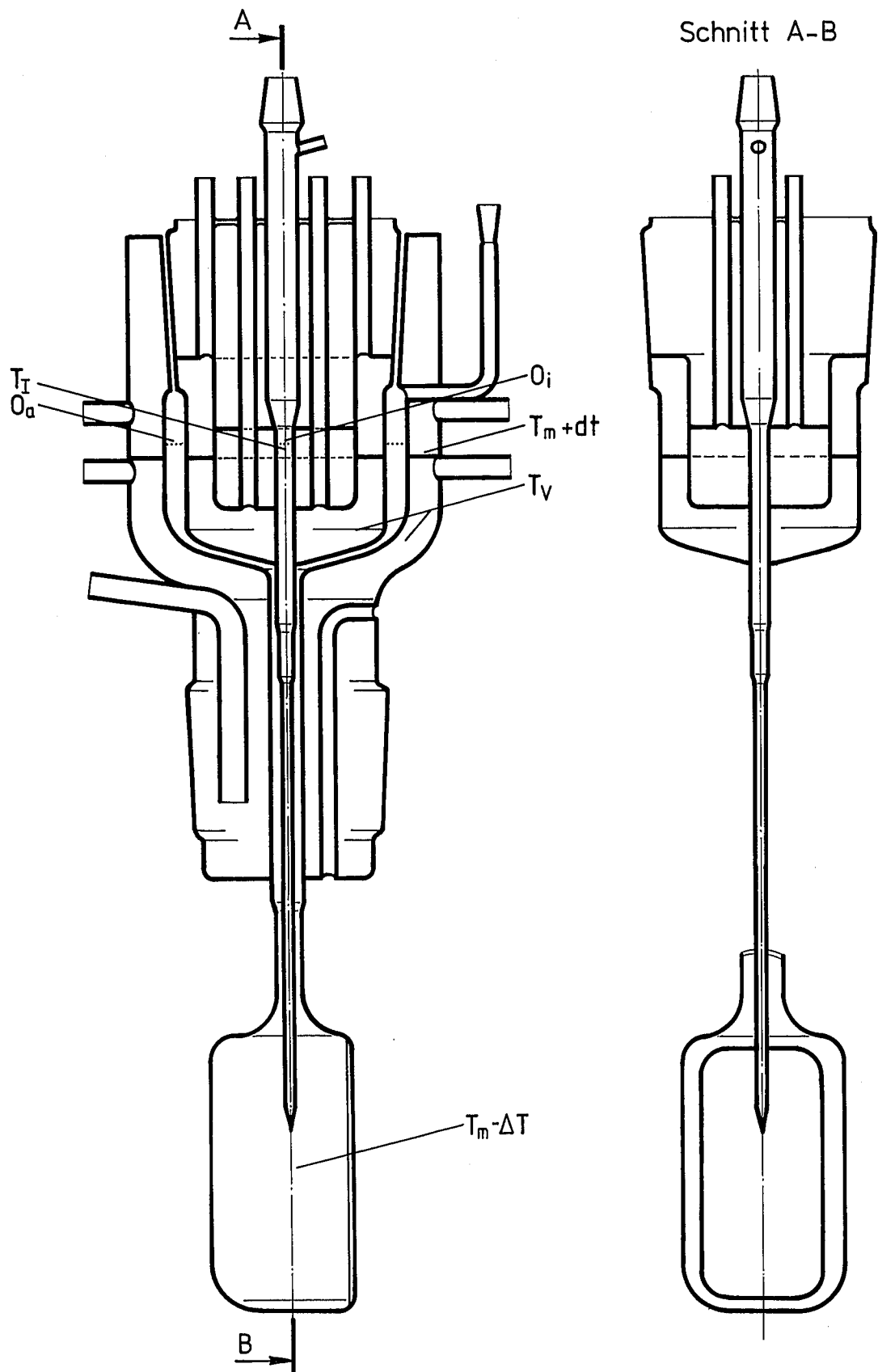


Bild 4-10a: Funktionskizze des Impfkopfes einschließlich Meßzelle.

Weiterhin ist hiermit dafür gesorgt, daß während des Kristallisationsprozesses innerhalb der Meßzelle ausgehend von der Kapillaren stets volumensprungausgleichend Schmelze nachfließen kann, es also nicht zu starken Druckschwankungen während der Beobachtung kommt, und daß zugunsten eines unkritischen späteren Gradientenaufschmelzens der oberste Bereich als flüssig bereits existiert, wohin sich dann das sukzessiv - also mit Bereich  $T_V$  angefangen - aufzuschmelzende SCN ausdehnen kann.

Wie zu erkennen, wird die Kapillare und ihr sich aufweitender Innenraum ebenfalls von  $T_V$  erfaßt und zwar bis zur Temperaturzone  $T_{\text{Impfling}}$ , die an- und abschließend Innenraum und Kapillaren-SCN bis einschließlich seiner Oberfläche  $O_i$  umgibt. In bzw. auf den nunmehr beschriebenen mittleren Teil wird als innerer Teil mittels Normschliff 12/21 und Kern K die in einem weiten Raumwinkelbereich justierbare kurze Keimlingskapillare gesteckt, welche damit in den auf  $T_I$  temperierten Bereich eintaucht. Sie ist in ihrem oberen inneren Bereich mit dem unteren Segment o.g. gut wärmeleitenden, durch elektrische Widerstandsheizung temperierten Kerns K der Temperatur  $T_K$  (innerhalb der Kapillaren) versehen und besteht selbst aus - zur umgebenden Schmelze hin - schlecht wärmeleitendem Material. Alle drei Teile sind also gegeneinander drehbar und fixierbar; da die Meßzelle zu ihrem Betrieb evakuiert werden muß, werden die axialen Druckkräfte auf den Normschliff 85/55 zusätzlich über einen an den mittleren Teil elastisch gekoppelten Metallflansch mittels Stellschrauben auf einen an den äußeren Teil elastisch gekoppelten Metallgegenlagerring abgeleitet.

Angenommen, Meßzelle und Impfkopf seien bis zu den beschriebenen Oberflächen mit SCN gefüllt, ebenso - und zwar vollständig - die Keimlingskapillare, und alle einstellbaren Temperaturbereiche einschließlich  $T_K$  befänden sich auf einer Temperatur oberhalb  $T_m$ , wobei  $T_I \approx T_m$  sei. Nun werde  $T_K$  heruntergeregelt, bis es in der Keimlingskapillaren am Kern K zu unkontrollierter Keimbildung kommt, wovon allerdings aufgrund der Gestaltung der Keimlingskapillaren bis zu ihrer Austrittsöffnung lediglich ein Keim übrig bleibt. Er entwickelt sich - wobei die genaue Ausbalancierung von  $T_I$  sehr wichtig ist - an der Kapillarenöffnung zu einem kleinen, aber da zu kleiner lokaler Ungleichgewichtsunterkühlung gehörend, großstrukturierten und damit auch mit dem bloßen Auge gut er-

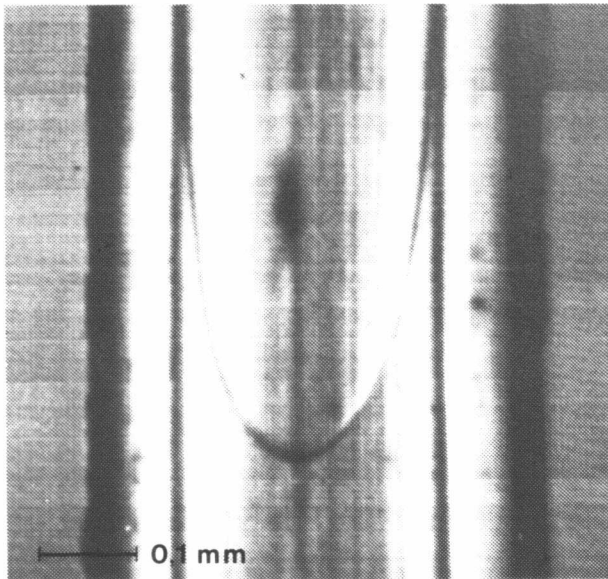


Bild 4-10b: Die einkristalline, orientierte Zelle beginnt nach Bereitschaftsposition verbunden mit flacherem Spitzenradius bei  $T_v \rightarrow T_m - dT$  erneut zu wachsen und befindet sich nun kurz vor dem Übergang zum Dendriten.

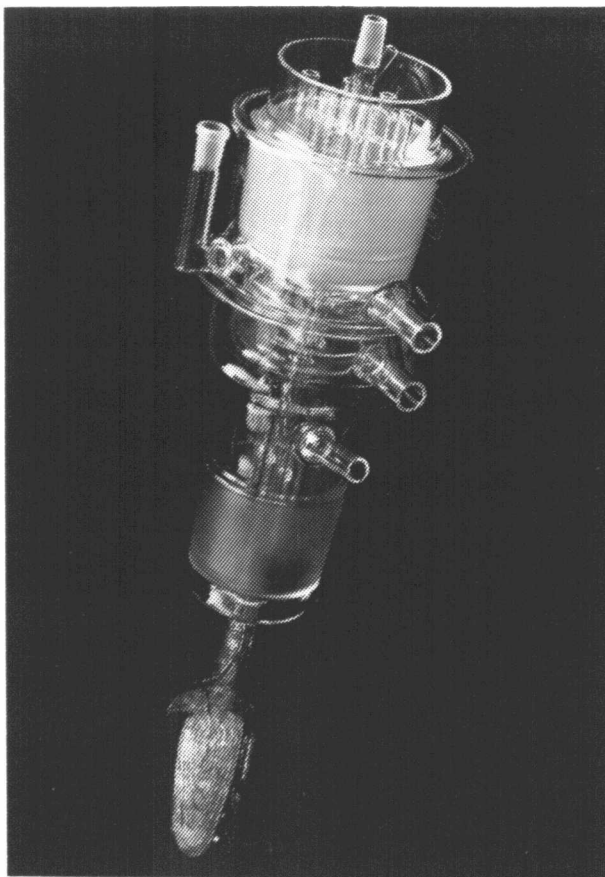


Bild 4-11: Zusammengesetzter Impfkopf mit Meßzelle einschließlich montierter, das Wasserbad - zwecks zerstörungsfreiem Aufschmelzen der Substanz nach der Messung - ergänzender Gradientenheizung.

kennbaren Dendriten von im wesentlichen zufälliger Orientierung. Dieser kann dann durch Ausrichten der Keimlingskapillare innerhalb des Bereiches  $T_I$  in die gewünschte Orientierung relativ zur Meßkapillaren und Meßzelle gebracht werden.

Das nun folgende Herunterkühlen des Bereiches  $T_I$  muß so zügig erfolgen, daß ein rasches Wachstum des Keimlings, der nunmehr als Impfling fungiert, gewährleistet ist, um ein Abbrechen von einzelnen Teilen zu verhindern, die herunterfallend sich an tieferen "kühlen" Wandstellen anlagern und von dort aus weiterwachsend mit ihrer unkontrollierten Orientierung dem Impfling den Weg versperren würden. Es muß andererseits nicht zu zügig erfolgen, um nicht denselben Effekt durch unkontrollierte Keimbildung an der Oberfläche  $O_i$  oder den Wänden zu erzielen. Der Bereich  $T_I$  ist nun mit einer gleichorientierten Dendritenschar, ausgehend und orientiert allein durch obigen Impfling und damit einkristallin, zugewachsen, mit einem einzelnen Dendriten dieser Schar innerhalb des unteren engen Kapillarbereichs von  $T_I$ .

Dieser Dendrit wird nun im Folgenden als iterativer Impfling über einen weiten Unterkühlungsbereich fungieren, nämlich in dieser Weise: Angenommen, die Zone mit der Temperatur  $T_V$  befindet sich auf einer Temperatur  $T_V = T_m + dT$ ; dann wird der Dendrit, sich dieser Zone nähernd, sich mehr und mehr zu einer kristallin gleichorientierten Zelle entwickeln, deren Phasengrenze sich schließlich langsam bis zur Übergangsstelle  $T = T_m$  vorschiebt und hierbei die Kapillare ausfüllt - wie Videoaufnahmen zeigen. Während  $T_V = T_m + dT$  weiterhin bestehen- und die Zelle in Stopp- bzw. Warteposition bleibt, wird SCN in der Meßzelle und Temperatorkoppelungsrohr von  $T_\infty > T_m$  heruntergekühlt auf  $T_\infty = T_m - \Delta T$ , wobei einem einwandfreien Temperaturengleich - um mindestens eine Größenordnung besser als die Meßgenauigkeit - ausreichend Zeit eingeräumt werden muß.

Nun werde das "Temperaturventil" durch  $T_V \rightarrow T_m - dT$  geöffnet; die Zelle beginnt langsam - immer schneller werdend - zu wachsen und wandelt sich nahezu schlagartig in einen Dendriten mit entstehenden Seitenästen. Diesem wurde durch die kristalline Orientierung der Zelle die identische Orientierung unseres iterativen Impfdendriten aufgeprägt oder besser gesagt, er ist - und zwar immer noch als Einkristall - dieser Impfdend-

drit nach einer stoppbedingten Zwischenmetamorphose als Zelle. Nach kurzer Wachstumsstrecke in der Kapillaren innerhalb des Temperaturentkoppelungsrohres nimmt er seine  $\Delta T$ - und wärmeleitungsabhängige Form und Geschwindigkeit ein. Solchermaßen wächst er dann in den in der geschilderten Weise als Meßkapillare modifizierten Bereich hinein, in welchem sein Wachstumsverhalten - ebenso wie bei den anschließenden ca. 3 cm freien Wachstums - mikroskopisch verfolgt und aufgezeichnet wird.

In der Fortsetzung kristallisiert nun - wie schon gesagt - zunächst die gesamte Meßzelle, dann Temperaturentkoppelungsrohr und äußerer Bereich der Temperatur  $T_V$  zu. Um nun die Meßzelle für einen analogen Versuch anderer Unterkühlung jedoch gleichen, iterativen Impfens betriebsbereit zu machen, werden sukzessive Bereich  $T_V$ , dann - zunächst mantelförmig - Temperaturentkoppelungsrohr und Meßzelle aufgeschmolzen. Hierbei wird naturgemäß SCN innerhalb der Kapillaren nicht bis zu - im mikroskopischen Sinne - genau jener früheren Stillstandsphasengrenze aufgeschmolzen, sondern die neue Stillstandsphasengrenze wird sich in der Regel davor oder dahinter einstellen und der dortige Dendrit sich zu einer Zelle vergrößern; man kann also nicht von einer Impfzelle, sondern muß von einem Impfdendriten sprechen, die Zelle ist jeweils nur lokal verschiebbarer, stillstandsbedingter Übergangsbereich. Sodann kann der geschilderte Zyklus erneut beginnen.

### 4.3 Bildaufnahmetechnik

#### 4.3.1 Einleitendes

Die Aufgabenstellung erfordert eine den vorwärtseilenden dendritischen Spitzenbereich begleitende mikroskopische Hochgeschwindigkeitsbildaufnahme, wie in Kapitel 2.1 dargelegt wurde.

An die Mikroskopoptik waren hierbei die gegensätzlichen Forderungen nach hohem Auflösungsvermögen, bzw. hoher numerischer Apertur einerseits und hohem Arbeitsabstand, großer Lichtstärke und Schärfentiefe andererseits gestellt, sodaß es galt, einen experimentell gangbaren Kompromiß zu finden. So wurde das Photomakroskop M 400 der Fa. Wild mit den folgenden Werten eingesetzt: Arbeitsabstand 42 mm, Max. Vergrößerung auf den CCD-Sensor 20,48-fach, Schärfentiefe bei offener Blende 0,01 mm, objektsei-

tige Apertur 0,23, objekts. Auflösung 690 Lp/mm, vom CCD-Sensor bei 20,48-facher Vergrößerung erfaßtes Bildfeld ca. 0,30 x 0,37 mm. Der separate photographische Strahlengang dieses Stereomikroskops hält einen Betrachtungswinkel von 90° ein - was wichtig ist, um stereographische Abbildungsfehler zu vermeiden - und arbeitet nach dem einstufigen Vergrößerungsprinzip - ohne Zwischenabbildung - zwecks höherer Bildqualität. Die Objektivgestaltung als Zoomoptik war für uns sehr von Nutzen.

Die Wahl der Hochgeschwindigkeitsbilddaufnahme erfolgte im Hinblick auf die Zielsetzung nach den Kriterien Bildaufnahmebereich, Anzahl der Bildpunkte, Modulationstransferfunktion (MTF), Grauwertumfang und -differenzierung, maximale Aufnahmedauer, Kompatibilität mit der experimentellen Gesamtanordnung, Intensität der exper. Nutzbarkeit sowie Betriebskosten. Die Wahl fiel auf das High-Speed-Videobildaufnahme-system SP 2000 der Fa. Spin Physics, einer Tochterfirma des Kodak Konzerns. Das System besteht aus Kamera, Recorder sowie Beobachtungs- bzw. Wiedergabemonitor, innerhalb dessen einzelne Bildpunkte unter Koordinatenanzeige mit Hilfe eines elektronisch erzeugten Fadenkreuzes angefahren werden können.

Die Kamera ist eine CCD-Kamera mit  $192 \times 267 = 51264$  Bildpunkten. Der Bildaufnahmebereich des Systems reicht von 60 B/s bis zu 2000 B/s bei Vollformat und wird entsprechend multipliziert bei 1/2, 1/3 und 1/6 Vollformat; die Grauwertdifferenzierung beträgt 256 Stufen entsprechend 8 bit. Um diese gewaltige Datenrate von maximal ca.  $10^8$  Pixel/s a 8 bit aus dem CCD-Sensor auszulesen, die Daten zum Recorder zu übertragen und dort auf Band abzuspeichern, bedarf es einiger besonderer Maßnahmen. So ist der Sensor in sechs Blöcke und die Datenübertragung in sechs Kanäle unterteilt, die simultan arbeiten; um die genannte Datenmenge abzulegen, wird ein 0,5 inch breites spezielles High-Density-Band auf 34 parallelen Spuren gleichzeitig bei einer Bandgeschwindigkeit von 250 inch/s bespielt, wobei ein einzelnes komplettes Bild auf einer Bandlänge von nur 0,1 inch abgelegt wird. Zwei dieser Spuren dienen der zusätzlichen Aufnahme von bildgebundenen Timing-Daten und anderen Informationen. Bei einer Bildaufnahme-frequenz von 2000 B/s im Vollformat ist eine Aufnahmedauer von ca. 1 Minute möglich. Der Grauwertumfang beträgt bei den von uns verwendeten Sensoren 9 Stufen einer von Schwarz bis Weiß

9-stufigen logarithmischen Reflexionsreproduktionsskala; die angegebene Anzahl der Bildpunkte entspricht bei einer Sensorgröße von 6,2 x 7,7 mm einem Auflösungsvermögen von 15,62 Lp/mm bei einer MTF von 45 %, bezogen auf eine verwendete Lichtwellenlänge von 500 nm.

#### 4.3.2 Systemvergleich: CCD-Videotechnik mit digitaler Signalverarbeitung / 16-mm Filmtechnik

Im Gegensatz zum Videosensor erreicht 16 mm High-Speed-Film durchschnittlich nur 4 - 5 Stufen auf obiger Skala des Grauwertumfanges. Man mag jedoch einwenden, 16 mm Film besitzt bei einer Bildnegativfläche von 7,26 x 9,75 mm und einem Grenzauflösungsvermögen von ca. 80 Lp/mm eine deutlich höhere Anzahl von Bildpunkten. Dies ist sicherlich richtig, jedoch keine sinnvolle Vergleichsgröße. Entscheidend ist einzig die Anzahl der in der Bildanalyse nutzbaren Bildpunkte bei den vorgegebenen zu filmenden Objekten; unter diesem Aspekt sieht der Vergleich der Gesamtsysteme Film- oder Videotechnik SP 2000 ganz anders aus.

Um dies kurz zu umreißen, muß der Begriff der MTF näher erläutert werden: Unter Modulationsübertragung versteht man die Fähigkeit eines optischen Systems oder photographischen Materials, eine gegebene Objektverteilung, d.h. die Hell-Dunkel Kontraste (Grauwerte und Grauwertedifferenzen) des Objektes gemäß ihrer Intensität und ihrer flächenmäßigen Ausdehnung - d.h. Kontrast und Feinheit der Struktur werden in ihrer wechselseitigen Abhängigkeit erfaßt und überprüft - in eine entsprechende Bildverteilung umzusetzen.

Die Modulationsübertragungsfunktion macht eine quantitative Aussage zu dieser Umsetzung und gibt - vereinfacht und anschaulich ausgedrückt - an, zu wieviel Prozent bei einem Abbildungsvorgang die Kontraste (die Grauwerte, Grauwertedifferenzen) eines Objektes übertragen werden in seine Objektabbildung (bei Film: zu wieviel Prozent der Film die Kontraste (Grauwerte, Grauwertedifferenzen) des Objektes wiederzugeben vermag) als Funktion der aufgelösten Linienpaare pro Millimeter (Lp/mm); daher auch Kontrastübertragungsfunktion oder Kontrastwiedergabefunktion genannt. Die MTF wird als optische Kenngröße gleichermaßen für abbildende Systeme - Objektive, Prismen, Spiegel, usw. -, wie für Abbildungsma-

aterialien - Filmnegative, Filmpositive, Videosensoren, Projektionstables usw. - benutzt; sie ersetzt als neuerer, moderner Begriff die für sich allein unzureichend aussagefähigen Begriffe Kontrastübertragung und Auflösungsvermögen.

Die Funktionskurve verläuft i.a. ganz grob so, daß bei wenigen (z.B. 2,5) Lp/mm viel (z.B. 100%) des Objektkontrastes und bei vielen Lp/mm wenig des Objektkontrastes wiedergegeben wird; beim sog. Grenzauflösungsvermögen des Films wird nur noch 5 % des Objektkontrastes wiedergegeben, was in der Praxis bedeutet, daß bei einem Schwarz-Weiß Linienraster als Objekt (mit der gleichen Anzahl von Lp/mm, wie das Grenzauflösungsvermögen des Films beträgt) die Linien auf dem Film in der Vergrößerung so gerade noch als schwache Grauwertunterschiede wahrgenommen werden können.

Es ist einleuchtend, daß ein Grau-Weiß Linienraster gleicher Anzahl von Lp/mm als Objekt nicht mehr auf dem Film erkannt werden könnte; mit anderen Worten, das Auflösungsvermögen des Films ist abhängig vom Kontrast des Objektes und zwar macht sich dabei die Kontrastminderung durch den Film umso stärker bemerkbar, je geringer die Objektkontraste sind. Weiterhin ist das Auflösungsvermögen eines Abbildungsmaterials oder -systems jedoch nicht nur vom Absolutwert des Objektkontrastes, also seinen Grauwertedifferenzen, sondern auch von deren Lage im Grauwertebereich abhängig. Um über diese Abhängigkeit Auskunft zu geben, und um die für sich allein wenig aussagefähigen Begriffe Auflösungsvermögen und Kontrastwiedergabe in Beziehung zueinander zu setzen, wurde der Begriff der MTF eingeführt.

Bei einem Objekt mit feinen Grauwertunterschieden - wie in unserem Fall - kann man also, damit diesbezügliche Konturen noch ausreichend deutlich auf dem Filmmaterial wiedergegeben werden, wesentlich weniger Lp/mm auflösen, als das Grenzauflösungsvermögen für ein Objekt mit Schwarz-Weiß-Kontrast angibt. Es ist einsichtig, daß hierbei und gerade auch, wenn es um die ausreichend deutliche Wiedergabe dieser feinen Grauwertabstufungen - wie in unserem Fall - geht, das Grenzauflösungsvermögen weniger von Belang ist, sondern daß das Auflösungsvermögen betrachtet werden muß, bei dem noch eine ausreichend gute Kontrastwiedergabe, die



man für unseren Fall mit 40 - 50 % ansetzen muß, gegeben ist.

Unter dieser Vorgabe schrumpft die Anzahl der nutzbaren Bildpunkte des 16 mm-Films auf 35 % der beim Grenzauflösungsvermögen nutzbaren, ist jedoch immer noch etwa um den Faktor 1,75 höher. Wir haben jedoch bis jetzt auch lediglich die Anzahl der nutzbaren Bildpunkte des 16 mm-Films mit der entsprechenden Anzahl derer des Videosensors verglichen, nicht jedoch die jeweilige Anzahl der Bildpunkte, die letztlich im Analyse-system genutzt werden können. Hierfür ist nicht nur die MTF des Films entscheidend, sondern die Modulations Transfer Funktionen aller optischen Zwischenglieder, wie Linsen, Projektionstablett usw., multiplizieren sich auf dem Wege der Bildentstehung und Bildverarbeitung.

Betrachtet man nun zunächst die unterschiedliche Art der Bildentstehung - beim Videosystem bildet das Objektiv auf ein feststehendes Array genau fixierter Sensorpunkte entsprechend den Bildpunkten ab, bei der High Speed Filmkamera wird das Bild mittels rotierender Prismen dem bewegten Film nachgeführt - so muß man auch die Auflösungs- und Kontrastübertragungsverluste berücksichtigen, die sich einmal durch die MTF-Werte des oder der rotierenden und sich verformenden Prismen ergeben und - viel wichtiger noch - die sich durch den unterschiedlichen Einstrahlungswinkel bei der Bildnachführung während der Belichtung eines jeden Bildes ergeben. Berücksichtigt man dies, so ist die Anzahl der Filmbildpunkte mit einem Kontrastübertragungsvermögen von 45 % in diesem Stadium des Vergleichs bereits geringer bis bestenfalls gleich groß wie die des Videosensors.

Bei einem weiteren Vergleich verschiebt sich das Verhältnis der bildanalytisch nutzbaren Bildpunkte vollends: Der Film wird mittels abbildender Systeme - Linsen, Spiegel, Projektionstablett usw., verbunden mit ihrer jeweiligen MTF - analysiert, die Pixeldaten des Sensors hingegen werden nach einem geringen MTF-Verlust zum Band hin und vom Band weg von insgesamt ca. 5 % in digitalisierter Form weiterverarbeitet, entweder hin zum Systemmonitor oder zum Bildanalysegerät zwecks digitaler Analyse. Hierbei bleibt auch die Lage der Pixel zueinander stets in eineindeutiger Weise erhalten, wohingegen hiervon beim Film keine Rede sein kann.

Es gibt weitere wichtige Aspekte. Die Videokamera läßt sich mit Hilfe eines Bildverstärkers betreiben - dessen MTF beträgt bei guter Auswahl ca. 95 % -; die 16 mm-Filmkamera systembedingt jedoch nicht, sie benötigt bei relativ kühler Beleuchtung statt dessen ein Hochgeschwindigkeitsblitzlichtgerät - dessen durchschnittliche Lichtmengenschwankung pro Blitz besitzt eine mit Abstand nachteiligere MTF-Wirksamkeit. Schließlich arbeitet die Videokamera völlig erschütterungsfrei; die Filmkamera hingegen bedarf großer angeflanschter Massen, um die ebenfalls MTF-wirksamen Erschütterungen in Grenzen zu halten.

Wegen ihres geringen Gewichtes und ihrer Erschütterungsfreiheit ist die Videokamera erheblich einfacher in den experimentellen Gesamtaufbau zu integrieren; insbesondere natürlich dann, wenn die Kamera einschließlich Beleuchtung einem mikroskopischen Objekt nachgeführt wird. Die Bedienbarkeit ist ebenfalls einfacher, da sich im "Camera Set Up" - Betrieb die kameraseitigen Aufnahmebedingungen elektronisch simulieren lassen und so die experimentellen Parameter - bis auf das eigentliche Objekt - bei sichtbarem Ergebnis optimal einstellen lassen. Besonders von Vorteil gegenüber der 16-mm Kamera sind auch die erheblich längere Aufnahmedauer, sowie der Umstand, daß das Versuchsergebnis sofort nach der Aufnahme zur Verfügung steht; hierdurch wird erleichtert, daß Versuche direkt miteinander verglichen werden können oder aufgrund des vorhergehenden Versuches Einzelheiten im darauffolgenden Versuch gezielt angegangen werden können. Die Betriebskosten sind langfristig gesehen beim Videosystem sicherlich deutlich geringer; die Videobänder lassen sich vielfach bespielen, periphere Filmgeräte entfallen, ebenso ein Großteil der zugehörigen Arbeitszeit.

#### 4.4 Beleuchtungstechnik

SCN-Dendriten in unterkühlter Schmelze besitzen ein geringes Reflexionsvermögen und sind durchscheinend. Sie eignen sich daher wenig für eine Auflicht- und ebensowenig für eine Durchlichtbeleuchtung, bei der sich hintereinanderliegende Strukturen in schwer unterscheidbarer Weise überlagern. Als in erster Linie Beugungsobjekte erfordern sie zwecks optimalen Kontrastes eine Durchlichtdunkelfeldbeleuchtung, bei der also nicht Licht 0. Ordnung, sondern lediglich am Objekt gebeugtes Licht zur Abbil-

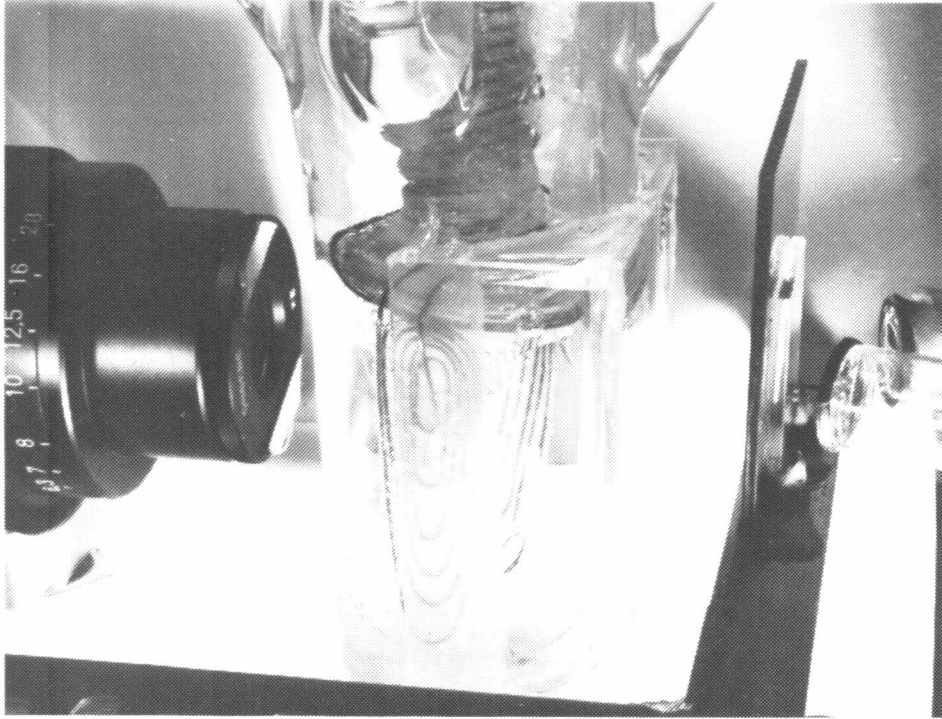
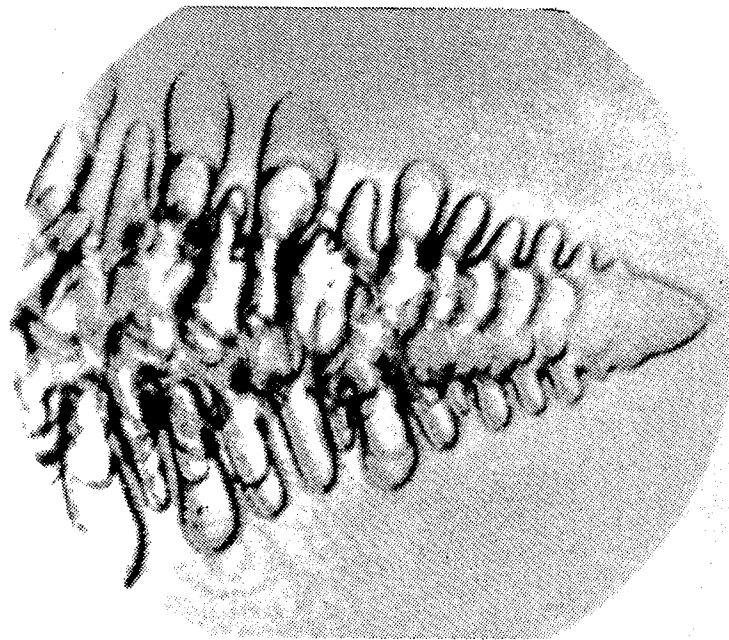
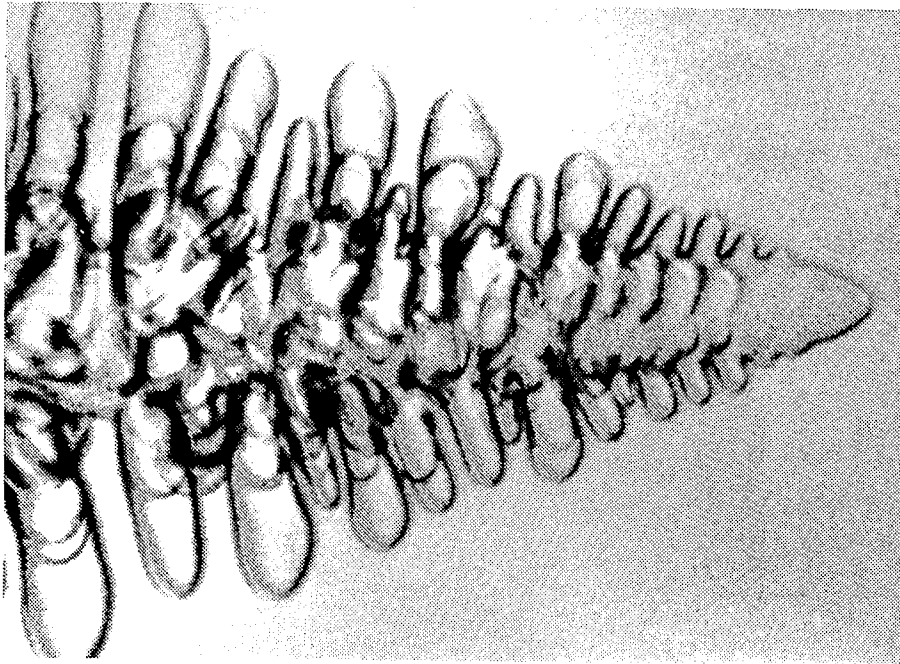


Bild 4-12: Meßzelle mit Thermostatisierungsgefäß, plan-konkaver Ethylenglykol-Zylinderlinse und Dunkelfeldbeleuchtung.

dung beiträgt. Ein infrarotdurchlässiger und das sichtbare Licht reflektierender Ellipsoidspiegel mit der Lichtquelle in dem einen und der Dendritenspitze in dem anderen Brennpunkt - bei ausgeblendetem Mittelstrahl - ist für diese Anwendung ideal. Er wurde daher einschließlich Meßzellenadaptierung bis zur Anschaffungsreife konzipiert - dann jedoch aus nichtexperimentellen Gründen nicht angeschafft. Statt dessen wurde versucht, mittels mehrerer Kaltlichtquellen mit entsprechend ausgerichteten Glasfaserlichtleitern und jeweils 2 nachgeschalteten fokussierenden Linsen eine ähnliche Beleuchtung zu erreichen, Bild 4-12.

Die Aufgabenstellung war zunächst die Verfolgung kapillar- bzw. meßzellenkoaxialen dendritischen Wachstums. So hatte die Meßzelle eine zylindrische Form mit planem Frontfenster zum einen aus beleuchtungstechnischen Gründen und zum anderen, um - wie beschrieben - ausreichende und symmetrische Diffusionslängen des dendritischen Wachstums zu erreichen, sowie aus vakuumtechnischen Gründen; eine analoge Form hatte der umgebende Quarzthermostatisierungsbehälter. Diese Formen sind also optimal hinsichtlich der rückwärtigen, radialkonzentrischen Beleuchtung, sowie der verzerrungsfreien Beobachtung.

Zu einem späteren Zeitpunkt erweiterte sich die Aufgabenstellung hin zur Beobachtung dendritischen Wachstums in schlaufen- bzw. helixförmigen Kapillaren. Demzufolge hatte die nachgeführte Beleuchtung nunmehr auch eine seitliche Komponente, die bei zylindrischer Meßzelle jedoch defokussiert würde. Um die Meßzelle wegen ihrer sonstigen, benötigten Eigenschaften beibehalten zu können, wurde daher nach einem einfachen optischen Ausgleich gesucht, der Meßzelle und Thermostatisierungsbehälter einschließlich dem zwischenliegenden konzentrischen Wassermantel wirkungsgleich einer Anordnung mit planen Rückflächen verändert. Dieser Ausgleich wurde in der folgenden Weise realisiert: Das Quarzthermostatisierungsgefäß wurde rückwärtig durch in geeigneter Weise angeklebte Scheiben um einen hohlen plan-konkaven Behälter erweitert. Dieser wurde dann mit einer klaren Substanz von geeignetem Brechungsindex, nämlich Ethylenglykol, gefüllt und ergab so die optisch ausgleichende, flüssige plan-konkave Zylinderlinse, Bild 4-12.



Bildreihe 4-13: Frei wachsender Dendrit mit Spitzenradius  $R = 9 \mu\text{m}$ . Oben Photopositiv eines während des Wachstums aufgenommenen Negativs, darunter Positiv eines Negativs, welches auf dem Wege 5000facher elektronischer Verstärkung obigen Negativs mittels eines Nahfokus-Bildverstärkers gewonnen wurde.

#### 4.5 Bildverstärker

Bei höheren Bildaufnahmefrequenzen ist eine ausreichende Abbildungslichtstärke bei gleichzeitig "kühler" Beleuchtung nur entweder durch ein geeignetes Hochleistungshochgeschwindigkeitsblitzlichtgerät oder aber durch einen geeigneten Bildverstärker zu erreichen. Wir haben daher bzgl. beider Geräte ausführliche System- und Marktanalysen betrieben, sowie das Für und Wider im einzelnen abgewogen. Bei unserer Anwendung sind weniger eine extrem hohe Bildverstärkung, sondern mehr eine hohe Verzeichnungsfreiheit, hohe MTF-Werte sowie andere bildanalytisch wichtige Eigenschaften verbunden mit einer hohen Sekundärlichtstärke von Belang. Daher schieden z.B. die elektrostatischen/microchannel Systeme aus. Als hervorragend geeignet erwies sich bei geeigneter Auslegung das sogenannte Nahfocus-Prinzip, nach dem die gezeigten Testbilder, siehe Bildreihe 4-13, bei 5000-facher elektronischer Verstärkung entstanden sind. Leider erfolgte der Einsatz dieses Gerätes in gleicher Weise wie der des Ellipsoidspiegels.

#### 4.6 Kamera- und Beleuchtungsnachführung

Wie bereits erwähnt, wird die Kamera einschließlich der Beleuchtung der vorwärtseilenden Dendritenspitze nachgefahren. Kamera und Beleuchtung sind also starr aneinander gekoppelt und bewegen sich auf einem gemeinsamen Koordinatentisch in drei Achsen dem zwischen ihnen in der Objektebene in der feststehenden Meßzelle wachsenden Dendriten nach.

Aus den in der Einleitung genannten Daten geht hervor, daß diese Nachführung ebenso wie die Nachfokussierung extrem reaktionsschnell erfolgen muß und die Nachführungsortskordinaten mit ausreichender Auflösung in eindeutiger Zuordnung zu den Bilddaten zwecks späterer Wachstumsanalyse gespeichert werden müssen. Eine sinnvolle Nachführungslänge sind, insbesondere wegen der Impftechnik, etwa 50 cm. In umfangreicher Arbeit entwickelten wir daher ein entsprechendes technisches Konzept zur Anschaffungs- bzw. Herstellungsreife. Es beinhaltet neben einer speziellen verwindungssteifen Koordinatentischkonstruktion die prozessorgesteuerte weg-zeit-optimale Nachführung mittels Scheibenläufermotoren und Winkeldekodern ebenso wie die prozessorgesteuerte Nachfokussierung, beides

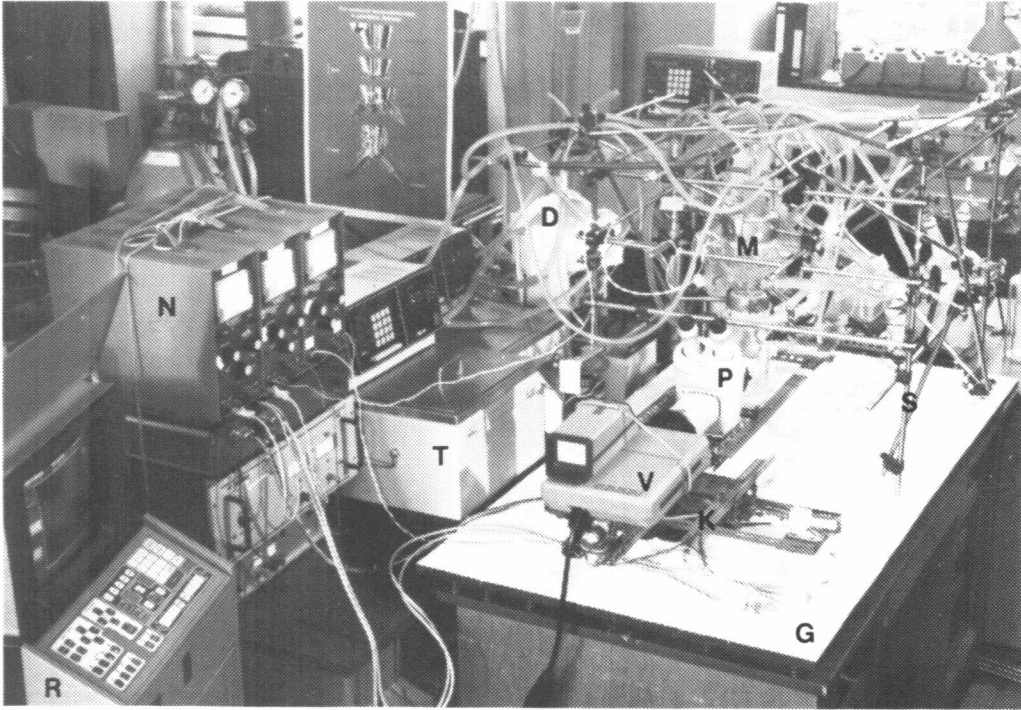


Bild 4-14: Gesamtaufbau: Grundplatte G mit Koordinatentisch K, Videokamera V und Photomakroskop P sowie Stahlstangenrahmen S und Meßzelle M. Im Vordergrund links der Videorekorder R, dahinter Netzgeräte N, Thermostaten T und Pulsationsdämpfer D.

aufgrund instantaner Bilddaten. Die Aufzeichnung der Ortsdaten sollte synchron auf den Randspuren des Bildmagnetbandes erfolgen; dies garantierte gleichzeitig ihre leichte Überspielbarkeit in das Bildanalysegerät und dortige bildsynchrone Verrechnung. In kurzer handwerklicher Betätigung wurde dann der Koordinatentisch mit 2,5 cm Fahrweg in jeder Richtung gemäß Bild 4-14 realisiert, bestehend aus "Recycling"teilen, Spielzeugmotoren und manuell gesteuerter Nachführung ohne Wegaufnahme.

#### 4.7 Schwingungsdämpfung

Wird die dynamische Entwicklung von Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich analysiert, so spielt die Stabilität des stationären Teils dieser Strukturen gegenüber dem Bildaufnahme- und Beleuchtungssystem im Sub- $\mu\text{m}$ -Bereich eine entscheidende Rolle.

Das heißt also zunächst, der Koordinatentisch muß gegenüber der Meßzelle ungeachtet seiner Nachführungsauslenkungen entsprechend lage- und schwingungsstabil sein, gleiches gilt für Optik und Beleuchtung gegenüber dem Koordinatentisch sowie für die Meßkapillare gegenüber der Meßzelle. Gleichzeitig muß jedoch auch der Gesamtaufbau gegenüber dem Labor entsprechend schwingungs isoliert sein, um die extrem schwingungsempfindlichen größeren frei wachsenden Dendriten vor einer Anregung zur Schwingung gegenüber der Meßkapillaren zu schützen; aus gleichen Gründen ist es erforderlich, den Gesamtaufbau bzw. seine Grundplatte auch gegenüber interner Schwingungsanregung, z.B. durch den auslenkenden Koordinatentisch mit seiner Gesamtlast von ca. 35 kg, zu schützen. Vorwiegend die beiden letztgenannten Aspekte sind nicht nur wesentlich, um eine fehlerhafte Bildaufnahme trotz gegebener Stabilität der Meßkapillaren gegenüber Optik und Beleuchtung zu vermeiden, sondern auch, um das originäre Diffusionsfeld der frei wachsenden Dendriten zu erhalten; gleichzeitig tragen sie zur Schwingungsstabilität sämtlicher Teile des Aufbaues bei.

Die Schwingungsdämpfung gliedert sich also in drei Gruppen: Dämpfung der Systeme (Meßzelle/Bildaufnahme/Beleuchtung/Grundplatte) gegeneinander, Dämpfung der Systeme in sich, bzw. ihrer Komponenten gegeneinander (strukturelle Dämpfung) - z.B. Meßkapillare gegen Meßzelle - und



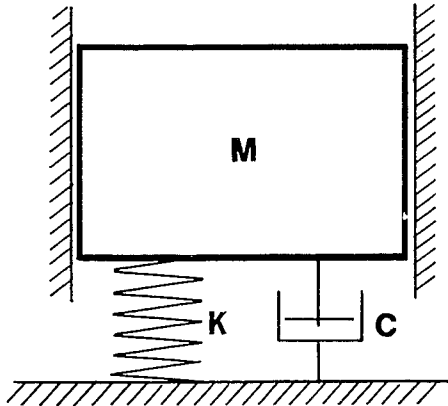


Bild 4-15: Schema der einfachsten Form einer Schwingungsdämpfung mit Feder  $K$ , viskoser Dämpfung  $C$  und gedämpftem Aufbau der Masse  $M$ .

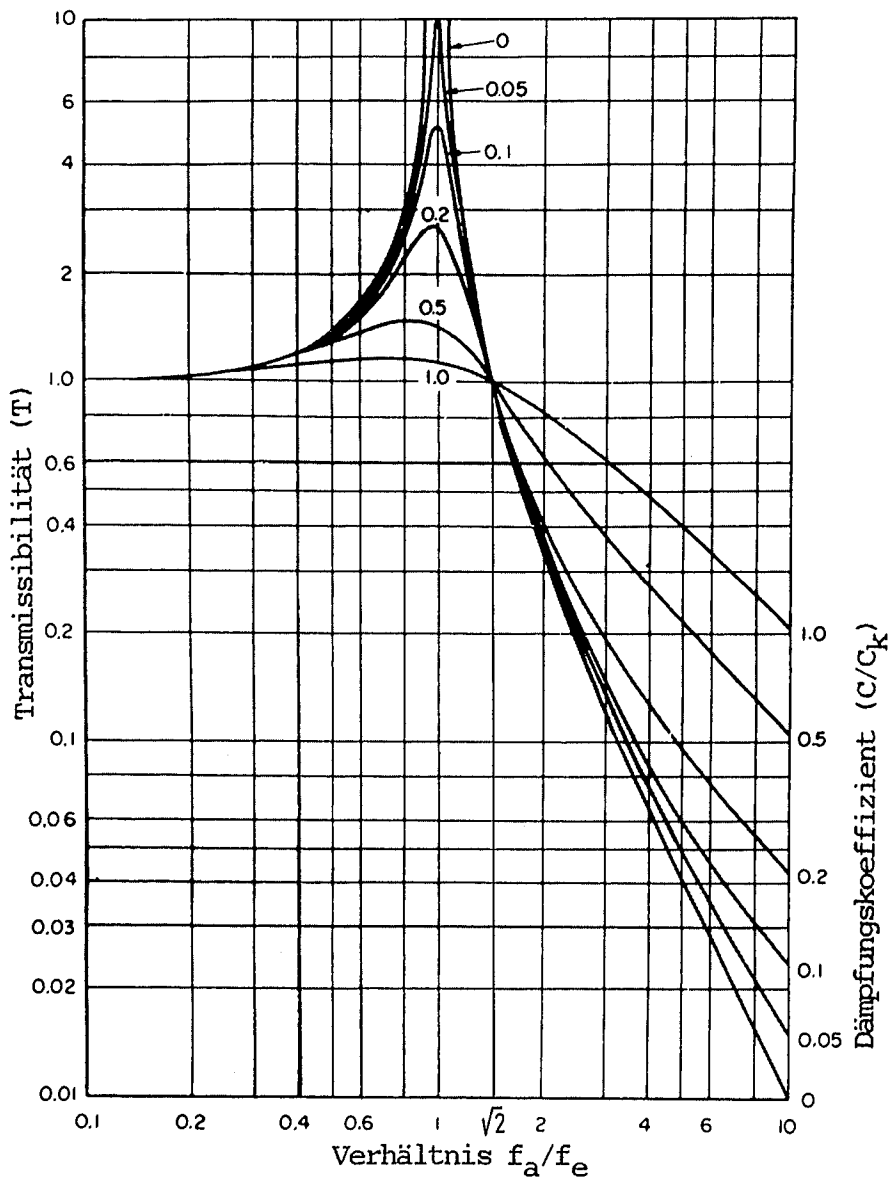


Bild 4-16: Eine Familie von Transmissibilitätskurven für ein Ein-Freiheitsgrad-System.

Dämpfung bzw. Entkoppelung des Gesamtsystems bzw. seiner Grundplatte gegenüber dem Labor.

Um das gesteckte Ziel zu erreichen, wurde in letzterem, dem wichtigsten Falle ein völlig neuer Weg beschritten; so ist es notwendig, zumindest den Grundzusammenhang zwischen Transmissibilität, Dämpfung und Resonanzfrequenz, siehe Bild 4-16, kurz zu veranschaulichen:

Der Grad der Schwingungsisolierung eines Körpers gegenüber einer anregenden Kraft  $K_a$  läßt sich durch das Verhältnis der übertragenen Kraft  $K_{\ddot{u}}$  zu  $K_a$  bzw. durch das Verhältnis des Körperschwingweges  $X$  zu dem Erregerschwingweg  $X_a$  als der Transmissibilität  $T$  beschreiben:

$$T = \frac{K_{\ddot{u}}}{K_a} = \frac{X}{X_a} = \sqrt{\frac{1 + 4 D^2 \cdot \eta^2}{(1 - \eta^2)^2 + 4 D^2 \cdot \eta^2}}$$

Letzteres gilt für den einfachsten Fall eines eindimensionalen gedämpften Masse-Feder-Systems gemäß Bild 4-15 mit linearer Federkennlinie, geschwindigkeitsproportionaler relativer Dämpfung und harmonischer Anregung. Hierbei ist  $D$  der Dämpfungskoeffizient als das Verhältnis der tatsächlichen Dämpfung  $C$  zur kritischen Dämpfung  $C_k$ , bei welcher der Körper ohne überzuschwingen in seine Ausgangslage zurückkriecht;  $D = C/C_k$ , mit der Dimension für  $C = \text{kg sec/cm}$ .  $\eta$  ist das Verhältnis der anregenden Frequenz  $f_a$  zur Eigenfrequenz des Masse-Federsystems  $f_e$ , also  $\eta = f_a/f_e$ .

Aus Bild 4-16 ist Folgendes ersichtlich: Eine Schwingungsisolierung, also eine Transmissibilität  $T < 1$  läßt sich nur erzielen für  $\eta > \sqrt{2}$ . Da Gebäudeschwingungen - z.B. durch gehende Menschen - und interne Schwingungen - z.B. durch einen langsam auslenkenden Koordinatentisch - sehr niederfrequent, in der Größenordnung 0,7 Hz, sein können, gilt es also, die Eigenfrequenzen aller Teile des Aufbaues so tief wie möglich zu legen. Dies kann z.B. durch konstruktive Maßnahmen in der Formgebung, der Masse, dem Material sowie durch geeignete Materialkombinationen geschehen.

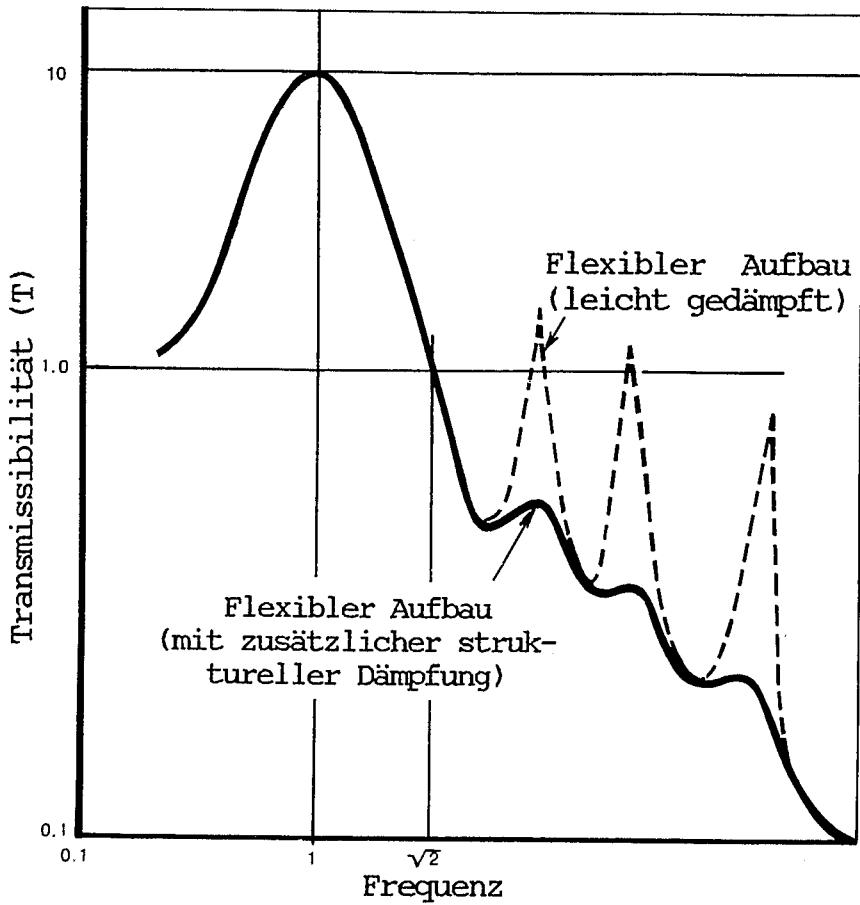


Bild 4-17: Typische Transmissibilitätsreaktion für einen flexiblen, schwingungsgedämpft aufgestellten Aufbau mit und ohne struktureller Dämpfung.

Tabelle 4-18: Dämpfungsfaktoren  $C/C_k$  für übliche Dämpfungsmaterialien.

Material	Dämpfungsfaktor (angenähert) $C/C_k$	Transmissibilität bei Resonanzfrequenz ( $T_{\max}$ ) (angenähert)
Stahlfedern	0.005	100
Elastomere:		
Naturgummi	0.05	10
Neoprene	0.05	10
Reibungsgedämpfte Stahlfedern	0.33	1.5
Stahlwolle	0.12	4.0
Luftdämpfung	0.17	3.0
Filz und Kork	0.06	8.0

Bild 4-16 zeigt weiter: Für  $\eta < \sqrt{2}$  kommt es für abnehmenden Dämpfungsfaktor  $D$  zu einer zunehmenden Resonanzüberhöhung.  $D$  kann unterschiedliche Werte einmal durch unterschiedliches schwingungsisolierendes Material - also z.B. die Feder gemäß Bild 4-15 - und/oder durch verschiedenartiges bedämpfendes Material - also z.B. das Reibungsglied in Bild 4-15 - annehmen, wobei auch beide Funktionen nur durch ein Material ausgeübt werden können. Da sich Schwingungen für  $\eta < \sqrt{2}$  kaum vermeiden lassen, ist eine Bedämpfung notwendig.

Damit kommen wir zu dem eigentlichen Schwingungsproblem dieser Arbeit. Nämlich Bild 4-16 zeigt ebenso, daß mit zunehmender Dämpfung  $D$  für  $\eta > \sqrt{2}$  die Transmissibilität zunimmt, d.h. jede Dämpfung einer Schwingungsentkoppelung muß mit zunehmender Ankoppelung bezahlt werden. Letzterer Effekt stellte uns vor zunächst unlösbare Probleme, da selbst die schwächste Bedämpfung des Gesamtsystems gegenüber dem Labor stets zu untolerierbaren Schwingungen für  $\eta > \sqrt{2}$  führte; es sei auch angemerkt, daß die Aufgabenstellung hier aufgrund der hohen internen bewegten Massen ungleich schwieriger einem z.B. lasertechnischen Aufbau ist. Anscheinend inspirierte uns diese Extremsituation dann zu jenem rettenden Kunstgriff, der unseres Wissens bislang nicht Eingang in die Schwingungsisolierung gefunden hat und den wir am Schluß dieses Kapitels näher darstellen möchten.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf die Transmissibilität, sind also primär anzuwenden auf die Schwingungsisolierung der Grundplatte gegenüber dem Labor. Bezüglich intern oder extern angeregter Schwingungen innerhalb des experimentellen Aufbaues auf der Grundplatte geht es jedoch nicht darum - wie aus den Eingangsschilderungen ersichtlich -, daß Schwingungen isoliert, also an ihrer Weiterleitung gehindert werden, sondern darum, daß sie von vornherein an ihrer Entstehung gehindert bzw. ihre Amplituden minimal erhalten werden. Nötigenfalls muß in die konstruktiven Maßnahmen eine Bedämpfung integriert werden, jedoch dergestalt, daß der erwähnte Ankoppelungseffekt vernachlässigbar ist; dies ist aufgrund der ungleich größeren konstruktiven Freiheitsgrade - während das Labor als Schwingungserreger ja als solches gegeben ist - hier leichter zu realisieren. Bild 4-17 veranschaulicht solche - hier extern angeregten - Schwingungsspitzen einzelner Teile des Aufbaues bei ungenü-

gender konstruktiver Steifheit bzw. struktureller Dämpfung außerhalb des Resonanzbereiches der Grundplatte gegenüber den Laborschwingungen.

Der Gesamtaufbau wurde auf einer 2 x 1 m großen, ca. 220 kg schweren Stahlplatte erstellt, die - siehe später - gegenüber dem Labor schwingungskoppelt war. Auf dieser Stahlplatte war einerseits der Koordinatentisch festgeschweißt sowie andererseits ein großräumiger, verwindungssteifer, in sich verstellbarer Stahlstangenrahmen zur Aufnahme der Meßzelle und ihrer Versorgungsleitungen.

Der Koordinatentisch entsprach - wie gesagt - nicht der vorgesehenen Ausführung; dem etwa 1 m langen Aufbau in optischer Achsrichtung stand ein Abstand der Führungsbahnen von 5 cm gegenüber, vgl. Bild 4-14, mit entsprechend langen Auslegern für Kamera und Optik auf der einen- sowie Beleuchtungsaufnahme auf der anderen Seite. Um ein Schwingen - insbesondere bei schnellen Nachführauslenkungen - zu minimieren, wurde von vorneherein der Belastungsschwerpunkt zwischen die Führungsbahnen gelegt sowie die Führungen stark vorgespannt; die Ausleger wurden verwindungssteif konstruiert und in gleicher Weise am eigentlichen Koordinatentisch und untereinander verschweißt. Der Beleuchtungsausleger wurde bedämpfend über Schaumstoffzwischenglieder mittels Silikonseilen gegenüber dem Rahmenaufbau für die Meßzellenaufnahme elastisch verspannt; der Rahmenaufbau war dabei in Belastungsrichtung schwingungsankoppelungsunempfindlich. Gleichzeitig wurde der Beleuchtungsausleger über Schaumstoffbrücken gegenüber der Grundplatte bedämpft und leicht abgestützt. Zusammen mit der Verspannung ergab sich dabei gleichzeitig die Funktion einer Art Hilfsführung.

Wie Tabelle 4-18 zeigt, eignen sich elastomere Materialien mit ihrer hohen molekularstrukturbedingten Dämpfung (Hysterese-Dämpfung) in besonderer Weise zur Einschränkung strukturbedingter Schwingungen, da es hierdurch nicht zu federähnlichem Verhalten kommt, das zu kritischen Resonanzen führen kann.

Erstaunlicherweise übertrug sich die geringe Vibration der Kaltlichtquellenlüftermotoren über die etwa 1 m langen Glasfaserlichtleiter zunächst noch ausreichend stark auf deren Enden auf dem Beleuchtungsausle-

ger, um durch Beleuchtungsauslenkung Objektvibration vorzutäuschen. Dieser Effekt konnte jedoch leicht durch Anbringung großer träger Massen an den Lichtleitern - dicht hinter den Kaltlichtquellen - behoben werden. Diese trägen Massen mußten jedoch ihrerseits gegenüber dem Labor ausreichend schwingungsentkoppelt sein; sie lagen daher über Silikonkautschukfolien auf der Grundplatte für den Meßzellenaufbau. Um andererseits Fokussierungslinsen und Austrittsenden der Glasfaserlichtleiter gegen restliche höherfrequente Koordinatentischschwingungen zu schützen, bzw. um dieses System strukturell zu dämpfen, waren die Austrittsenden auf einer Länge von ca. 20 cm unter leichtem Druck über einen lamellenartigen Zwischenträgeraufbau - Silikonkautschukfolie/Aluminiumprofil/Silikonkautschukfolie - an den Beleuchtungsausleger mittels gespannter Silikonseile gekoppelt. Zu der der bisherigen Schichtung abgewandten Seite hin waren sie über Silikonkautschukfolie an eine großflächige träge Masse von ca. 1 kg Gewicht als freie Trägheit gegen Resonanzen gekoppelt.

Der Ausleger für Kamera und Makroskop trug diese über Silikonkautschukfolie, aufgespannt über Zugfedern; hier war das Schwingungsproblem geringer - wegen des höheren Gewichts, der größeren Schwerpunktnähe und nicht zuletzt deswegen, weil es sich nicht um schwingungsaktive Geräte handelte. Vorübergehende Gastaufnahmen eines befreundeten Institutes mit mechanischen Kameras demonstrierten letzteres trotz umfangreicher Zusatzmaßnahmen eindrucksvoll.

Der eigentliche Koordinatentisch war - mit dem feststehenden Teil des z-Achsen Schlittens - dergestalt auf der Grundplatte festgeschweißt, daß der bewegliche Gesamtschwerpunkt, also einschließlich Last, so tief wie möglich über ihr lag. Die Achsfolge wurde so gewählt, daß die Achse mit der geringsten Auslenkung, also der Fokussierung, zuoberst lag, um möglichst geringe Drehmomente auf den feststehenden Teil der z-Achse auszuüben und damit möglichst geringe Schwingungsanregungen zu erzeugen. Aus gleichen Gründen lag o.g. Schwerpunkt so dicht wie möglich an der Führungsebene der z-Achse und wurde der bewegliche Teil der z-Achse großflächig im Bereich o.g. Schwerpunktes durch zahlreiche Stahlfedern gegenüber der Grundplatte - mittels einer gegenüber dieser gedämpften Zwischenplatte - unterstützt. Diese Stahlfedern erbrachten eine Gegen-

kraft in der Größenordnung des beweglichen Gesamtgewichtes und besaßen unterschiedliche Federkonstanten, um Resonanzen vorzubeugen.

Sie ermöglichten es auch, den Antriebsmotor der z-Achse relativ klein und somit weniger schwingungserzeugend auszuwählen. Dennoch war es wesentlich, ihn an ein Hilfschassis anzuflanschen und dieses über Moosgummiplättchen in geeigneter Weise drehmomentstabil und schwingungsentkoppelt gegenüber dem feststehenden Teil der z-Achse zu fixieren. Die Motoren der anderen Achsen wurden in ähnlicher Weise befestigt.

Sämtliche Achsen des Koordinatentisches wurden - ergänzend zu dem bisher Genannten - dadurch gegeneinander bedämpft, daß der bewegliche Teil einer Achse jeweils gegenüber ihrem feststehenden Teil sowie gegenüber den sonstigen Achsen - unabhängig von den Führungen - mittels silikonkautschukbedämpfter schwacher Druck- bzw. Zugfedern in geeigneter, drehmomentgünstiger Weise verkoppelt wurde.

Nun zum zweiten Teil des Gesamtaufbaues auf der Grundplatte, der Meßzelle selbst und dem sie aufnehmenden Stahlstangenrahmen, vgl. wieder Bild 4-14.

Dieser Rahmen entsprach ähnlich wie der Koordinatentisch nicht den ursprünglichen Planungen, sondern wurde mehr oder weniger aus dem Stehgreif aus vorhandenem Material gebaut. Zwar konnte er den Umständen entsprechend verwindungssteif gebaut werden, jedoch waren die einzelnen Stahlstangen - wie vorausgesehen - sehr schwingungsanfällig. Eine Bedämpfung erschien notwendig. So wurde der gesamte Rahmen wirkungsvoll in geeigneter Weise mit kleinen Sandsäckchen behangen bzw. belegt. Dies hatte zudem den Vorteil, daß auch die Meßzellenversorgungsschläuche von den Thermostaten - in Ergänzung zu den zwischengeschalteten Gasdruckstoßdämpfern gegen die von den Thermostatenpumpen erzeugte Wasserpulsation - bedämpfend von den Sandsäckchen getragen werden konnten.

Die Meßzelle wurde von dem Rahmen über zwei große Schellen von 120 bzw. 90 mm Durchmesser aufgenommen, angebracht einmal am oberen Ende des Meßzellenkopfes und einmal am oberen Ende des Thermostatisierungsgefäßes. Zur Bedämpfung wurden zwischen Schelle und Glas im ersteren Fall kompri-

mierte Moosgummistreifen, im zweiten Fall Gleiches kombiniert mit Silikonkautschukhohlprofilen eingesetzt.

Die Meßzellenkapillare besaß - wie geschildert - eine freie Länge von ca. 25 cm bei einem Außendurchmesser von 7 mm für die Versuche koaxialen Wachstums bzw. von 2 mm für die Versuche mit schlaufenförmiger Auslenkung. Insbesondere letztere Version war natürlich trotz versteifender - primär äußerer - konischer Aufweitung am oberen Ende ein leicht schwingungsfähiges Gebilde. Zur Dämpfung konnte jedoch nur inertes Material eingesetzt werden. Es wurden daher tellerfederähnliche Teflongebilde hergestellt und durch Eigenspannung auf der Kapillaren oberhalb des unteren Drittels fixiert. Diese Tellerfedern - wobei dieses Wort hier primär nur die Form beschreibt, denn das Material kombiniert in dieser Form auch Eigendämpfung mit je nach Auslenkung elastischem bis plastischem Verhalten - dämpften die Schwingung der Kapillaren gegenüber dem unteren Ende des Meßzellenhalses. Sie dienten gleichzeitig als Konvektionsbremse gegen die Ausbildung von thermischer Konvektion, hervorgerufen durch die freiwerdende latente Wärme des dendritischen Wachstums innerhalb der Kapillaren.

Schließlich zum wichtigsten und schwierigsten Gegenstand der Schwingungsdämpfung, der Grundplatte, s. Bild 4-14.

Sie mußte einmal gegenüber internen Anregungen des mit ihr gekoppelten Aufbaues schwingungs- und lagestabil sein, zum anderen schwingungsentkoppelt bzw. -isoliert gegenüber den externen Anregungen des Labors. Erstere Forderung steht dabei in krassem Widerspruch zur zweiten, die eine weiche, geeignet gedämpfte Aufstellung gegenüber dem Labor erfordert. Hinzu kommt die anfänglich geschilderte unzulässige Erhöhung der Transmissibilität durch diese Dämpfung.

Für beide Forderungen ist zunächst ein hohes Eigengewicht der Platte von Vorteil, insbesondere für die erste ergänzend eine hohe Eigendämpfung. Das Eigengewicht betrug - wie angegeben - ca. 220 kg, eine hohe Eigendämpfung wurde primär durch die Formgebung der Platte erreicht. Durch Hitzebehandlung wurde die Platte in Längs- und Querrichtung geringfügig gewölbt, in der Tendenz ähnlich dem umgekehrten Boden einer Badewanne.



Die Schwingungssteifheit der Platte erhöhte sich durch diese Behandlung enorm. Aufgelegte Sandsäckchen vervollständigten die Stabilität gegen Eigenschwingungen im hochfrequenten Bereich und erhöhten das Eigengewicht. Der feststehende Teil des Koordinatentisches sowie der Stahlstangen- und Stangeaufbau mit dem dort aufgelegten Sandsäckchen erhöhten das wirksame Gesamtgewicht weiter auf ca. 300 kg.

Die Schwingungsisolierung der Grundplatte gegenüber dem Labor wurde in Vorversuchen dergestalt angegangen, daß die Stahlplatte über geeignete Stahldruckfedern und separate geeignete Moosgummistücke auf einem Tisch in Kastenbauweise gelagert wurde. Federn und Moosgummistücke wurden zwecks Optimierung variiert; es blieb jedoch bei dem geschilderten Problem, daß ohne Gummi die Dämpfung bei tiefen Frequenzen zu gering und mit Gummi die Transmissibilität bei hohen Frequenzen zu hoch war.

Die Idee war dann - erstens -, nicht die Platte selbst gegenüber dem Labor zu dämpfen und sie damit auch einer verstärkten Ankoppelung an den schwingenden Gegenstand auszusetzen, sondern die Platte elastisch aber ungedämpft einer bereits gedämpften Laborschwingung anderer Anregungscharakteristik auszusetzen. Nun vermag diese jedoch auch noch anzuregen, so daß im Prinzip wiederum eine - wenn auch geringere - Dämpfung notwendig wäre und diese Konstruktion dann lediglich eine graduelle aber keine prinzipielle Verbesserung mit sich brächte. Um dennoch "dämpfungsfrei" Schwingungs- und Resonanzfreiheit zu erreichen, sind wir - zweitens - einen ganz anderen Weg gegangen: Auf einen dem Labor gegenüber elastisch aufgestellten und gedämpften Zwischenträger ausreichender träger Masse wurde dann die Platte ihrerseits praktisch ungedämpft über Federn dergestalt gelagert, daß - und das ist das Entscheidende - zur Vermeidung von restlichen Schwingungen und Resonanzen eine Vielzahl von Federn mit einer Vielzahl unterschiedlicher Federkonstanten eingesetzt wurden.

Bei einer Anregung will jede Feder mit einer anderen Auslenkung und einer anderen Resonanzfrequenz antworten; da es sich bei der Anregung zudem um eine gedämpfte Schwingung handelt, kann es auch kaum zu der Ausbildung von Schwebungen kommen. Die Folge ist, daß die Platte bei guter Auslegung und Abstimmung der Federn weitestgehend in Ruhe bleibt, während sich die Anregungsenergie nur den Federn mitteilt. Bei genauerer

Betrachtung ist diese Art der Lagerung keine rein elastische Lagerung, die Vernichtung von Schwingungsenergie geschieht durch Arbeit in den Federn; aber es bleibt die entscheidende weiche Ankoppelung - eben lediglich über die Federn - erhalten.

Als Zwischenträger fungierte der erwähnte Tisch mit zusätzlicher "Zwischenlast", als seine elastische Lagerung und Dämpfung Moosgummi-streifen geeigneter Flächenpressung, als Federn unterschiedlichster Federkonstanten im wesentlichen Ventulfeder unterschiedlichster Kraft-fahrzeugmotoren.

Während bei eingangs geschilderter Konstruktion in ca. 300 m Entfernung vorbeifahrende Züge Schwingungen am Kapillarenende im  $\mu\text{m}$ -Bereich erzeugten, war bei der neuartigen Konstruktion selbst Trittschall aus benachbarten Räumen weitgehend unkritisch. Schließlich konnte nach diesem Prinzip - genauso wichtig - gleichzeitig auch eine hohe Lage- und Schwingungsstabilität gegenüber den - ja ebenfalls gedämpften - internen Anregungen, z.B. durch die Koordinatentischauslenkungen, ohne die ansonsten notwendige nachteilige Dämpfung gegenüber dem Labor erzielt werden.

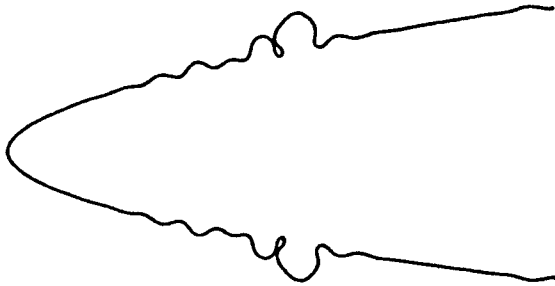


Bild 5-1 zeigt die numerisch simulierte Seitenastentwicklung aufgrund spitzenapplizierter thermischer Fluktuationen im Boundary-Layer Modell mit kinetischer Anisotropie, Pieters und Langer 1986. Die rückwärtigen Protuberanzen entstanden durch eine Anfangstransiente in der Berechnung. Dimensionslose Unterkühlung  $\Delta = 0,75$ .

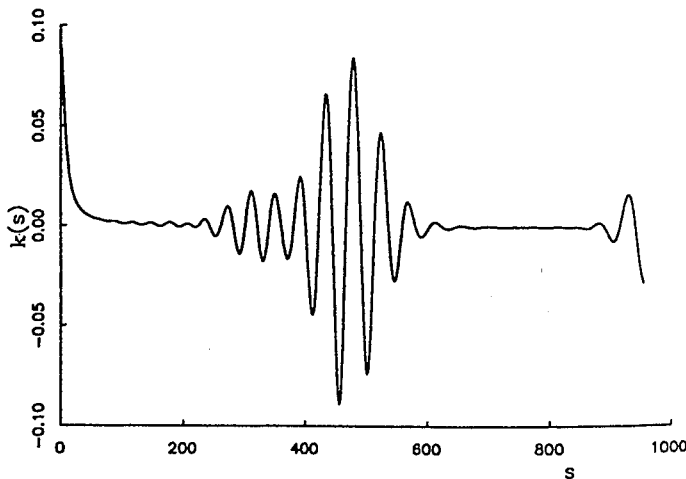
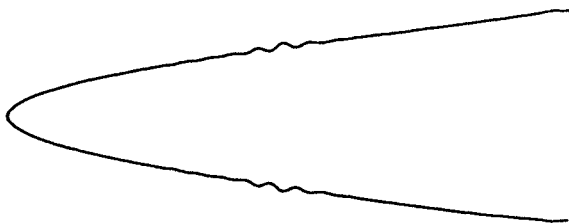


Bild 5-2 zeigt Gleiches bei kinetischer- und Grenzflächenanisotropie,  $\Delta = 0,75$ , Pieters 1988; darüber die Krümmung  $k$  als Funktion der Bogenlänge  $s$ .

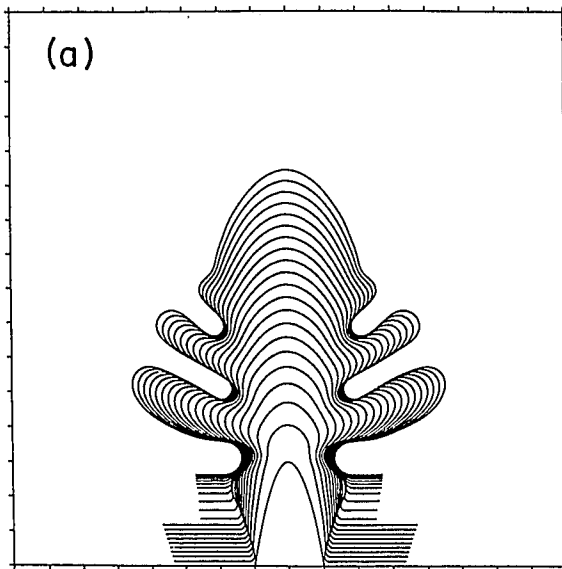


## 5. Meßergebnisse und Diskussion

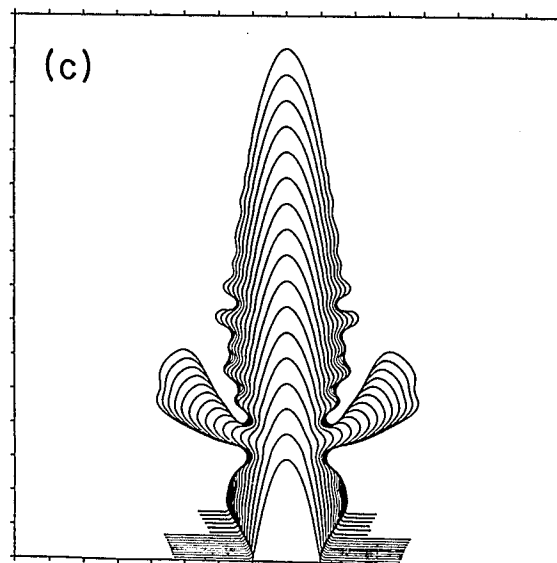
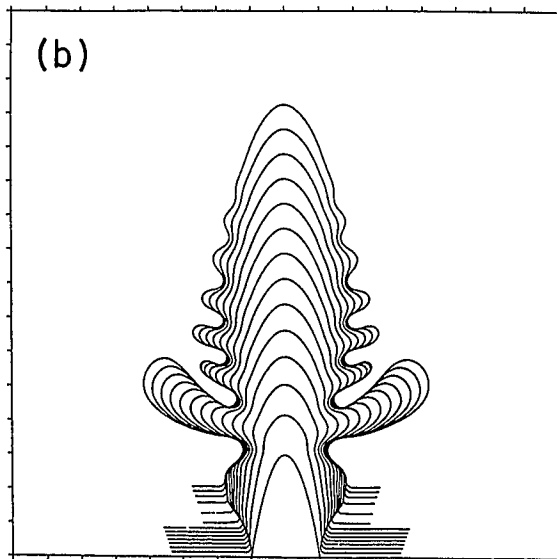
### 5.1 Dendritische Spitzenoszillation

Die Frage, ob eine dendritische Spitzenoszillation bei Reinstsubstanzen existiert und, wenn ja, wie sie beschaffen ist, ist als Gültigkeitsbeweis für die unterschiedlichen Wachstumstheorien von entscheidender Bedeutung. Zur Diskussion stehen drei theoretische Mechanismen, eine vierte sei später aufgrund unserer Ergebnisse skizziert:

1. Zufällige thermische Fluktuationen werden auf die Dendritenspitze appliziert. Während die Dendritenspitze weiterreilt, wandern diese Störungen zunächst eine längere,  $\Delta T$ - und anisotropieabhängige Strecke von durchschnittlich 7 Spitzenradien quasistationär den auf die Spitze folgenden, glatten dendritischen Schaft entlang, währenddessen ihre Verstärkung unterdrückt wird. Danach werden sie theoriespezifisch, z.B. anisotropiebedingt, selektiv verstärkt, entwickeln sich zu Mullins-Sekerka-Instabilitäten und werden als beginnende Seitenäste erkennbar. Diese Situation wird durch Bild 5-1 von Pieters und Langer 1986 oder in modifizierter Form durch Bild 5-2 von Pieters 1988 wiedergegeben. Die Spitze selbst und der unmittelbar anschließende Schaft bleiben hiernach stationär stabil.
2. Nach den "Dynamischen Stabilitätshypothesen" ist der Prozeß der Seitenastentstehung zunächst gleich. Die so entstehenden Seitenäste wirken jedoch in schwacher Diffusionsabhängigkeit zurück auf die Spitze, so daß sie in alternierender Wechselwirkung dynamisch auf den "marginal" stabilen Arbeitspunkt hin getrieben und stabilisiert wird, entsprechend obigem stationär stabilem Arbeitspunkt. Hiermit geht eine Spitzenradienschwankung in der Größenordnung  $\pm 0,5\%$  einher, verbunden mit einer entsprechenden Schwankung in der Wachstumsgeschwindigkeit. Bis auf diese geringen Schwankungen bleiben Spitze und unmittelbar angrenzender Schaft also stabil. Dieses Geschehen sei näherungsweise durch jüngste Computersimulationen von Y. Saito, G. Goldbeck-Wood und H. Müller-Krumbhaar 1988, Bildreihe 5-3, wiedergegeben, in welcher bereits die von uns, Lappe 1984, vorgeschlagene Bedeutung der Anisotropie in rudimentärer Form durch anisotropiebedingte Selektion der Störungsmoden berücksichtigt wird.



Bildreihe 5-3 zeigt den dynamisch stabilisierten Spitzenbereich am Beispiel von numerisch simulierten Dendriten, gewachsen aus der Erhöhung in einer planen Grenzfläche; Saito, Goldbeck-Wood und Müller-Krumbhaar 1988.  $\Delta = 0,5$ ; Anisotropiefaktor in der Kapillaritätslänge  $\varepsilon_4 = 0,048, 0,091, 0,167$ .



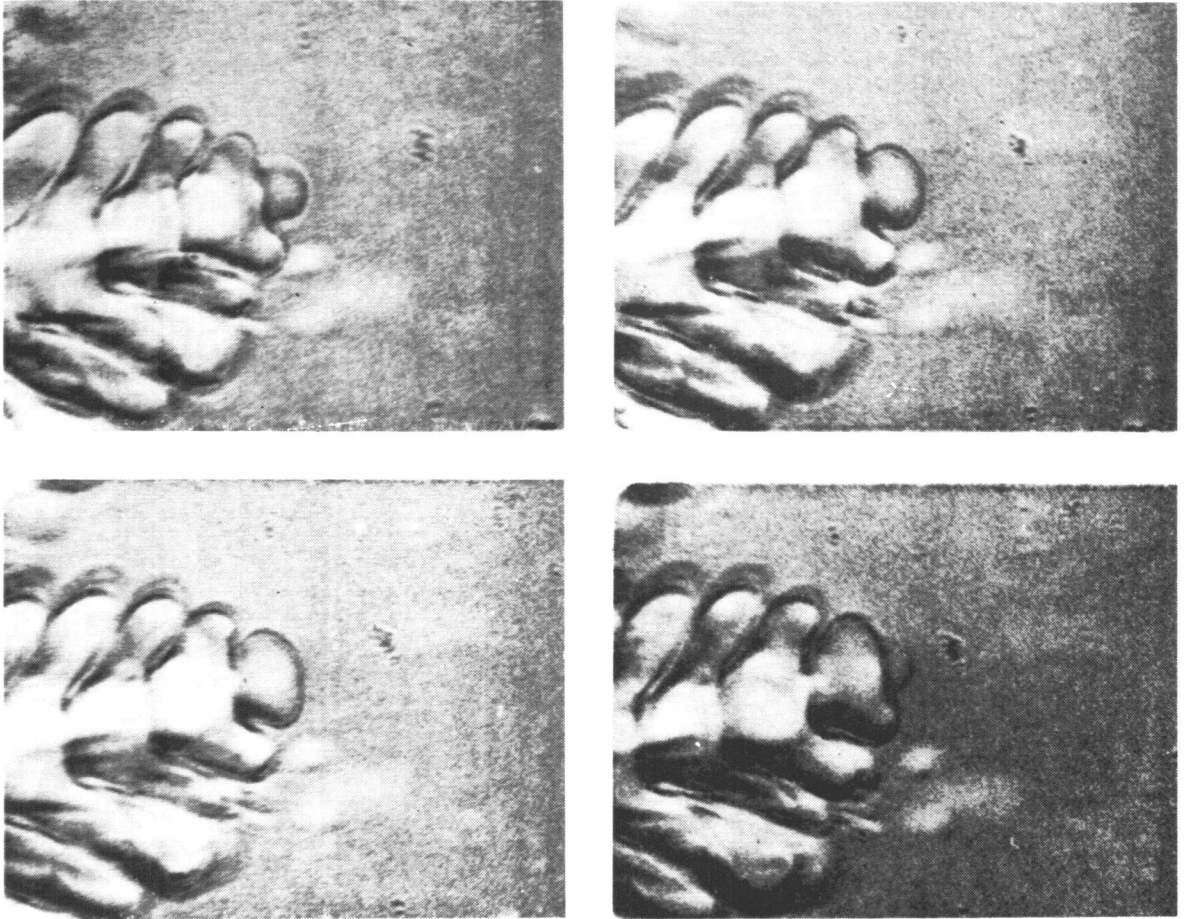
3. In diesem von Pieters 1988 für denkbar gehaltenen Modell wird die Spitze dynamisch stabilisiert wie in Modell 2, jedoch darüber hinaus wird die Seitenastentstehung nicht durch zufällige Störungen getrieben, sondern in wechselseitiger Abhängigkeit durch die alternierende diffusive Wechselwirkung mit der oszillierenden Spitze.

Die bisherigen Ansätze müssen vor dem Hintergrund der bisherigen experimentellen Ergebnisse freien dendritischen Kristallwachstums aus unterkühlten Schmelzen von Reinsubstanzen gesehen werden. Demnach erschien der dendritische Spitzenbereich im optisch gut zugänglichen Gebiet kleiner Unterkühlungen bislang glatt und formstabil bei konstantem Spitzenradius. Bei mittleren Unterkühlungen  $0,3 \text{ K} \leq \Delta T \leq 0,6 \text{ K}$  glaubten wir, Lappe 1980, geringe zyklische R,v-Pulsationen erkennen zu können, hatten jedoch nicht die technischen Möglichkeiten, dies zu dokumentieren.

Deutliche Oszillationen bei kleinen Unterkühlungen bzw. Temperaturgradienten sind seit langem durch Beobachtungen an Legierungen, Bildreihe 5-4, Morris und Winegard 1967, bekannt. Ähnliches berichten H. Honjo, S. Ohta und Y. Sawada 1985 für das Wachstum von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Legierungsdendriten aus der Lösung. Neben den gegenüber den thermischen Diffusionslängen ca. 100fach kürzeren Materiediffusionslängen spielen hier thermosolutale bzw. solutal-solutale Koppelungseffekte eine entscheidende Rolle. Beide Experimente wurden bei unfreiem Wachstum undefinierter Orientierung zwischen zwei Glasplatten mit Substanzen undefinierter Reinheit durchgeführt, wodurch auch Schwankungseffekte auftreten können. Diese Experimente erlauben daher keine theoretische Aussage und wurden hierzu auch nicht herangezogen.

Von obigen Reinstsubstanzenexperimenten her ist bekannt, daß der Abstand zwischen entstehenden Seitenästen und der Spitze mit zunehmender Unterkühlung abnimmt. Es ist jedoch aufgrund der schlechten optischen Zugänglichkeit mit den bekannten Methoden bislang nicht möglich gewesen, zu prüfen, ob bei hohen Unterkühlungen eine Wechselwirkung mit der Spitze erkennbar wird.

Demnach sind also die Modelle 1 bis 3 sämtlich mit dem bisherigen Erkenntnisstand verträglich. Pieters und Langer möchten daher ersatzweise zwischen Modell 1 und 2 bzw. 3 mittels der Regelmäßigkeit der Seitenast-



Bildreihe 5-4: Pulszyklus der Spitzenoszillation von Succinonitril-Kampfer-Legierungsdendriten, gewachsen bei sehr kleinem Temperaturgradienten zwischen zwei Glasplatten; Morris und Winegard 1967.

entstehung entscheiden. Sie argumentieren, daß - im gut sichtbaren Bereich kleiner Unterkühlungen - die Seitenastentstehung und die Phasenbeziehung zwischen den Seitenästen einer jeden Seite nicht vollkommen regelmäßig sei. Dies spreche für eine durch thermische Fluktuationen induzierte Seitenastentstehung, bei einer dynamischen Koppelung sei eine ausgeprägtere Korrelation zu erwarten. Sie räumen jedoch ein, daß die Unregelmäßigkeiten möglicherweise durch den in diesem Bereich besonders wirksamen Konvektionseinfluß entstehen. Wir berichteten über diese Seitenastentstehungsschwankungen bei freiem Wachstum aus unterkühlten Schmelzen von Reinstsubstanzen in einer früheren Arbeit, Lappe 1980.

Speziell diesem Thema widmeten A. Dougherty , P.D. Kaplan und J.P. Gollub 1987 eine Arbeit, in der sie am Wachstum von  $\text{NH}_4\text{Br}$ -Dendriten aus der Lösung Schwankungen bestätigen. Leider sind jedoch die gesamten experimentellen Umstände denen von Morris und Winegard bzw. Honjo et al. gleichzusetzen. Ansonsten könnte selbst Wachstum zwischen zwei Glasplatten durch veränderten Konvektionseinfluß zur Klärung beitragen.

Ein Ergebnis dieser Arbeit ist, daß Seitenastentstehungsschwankungen mit zunehmender Unterkühlung abnehmen und im primär diffusionskontrollierten Bereich ab  $\Delta T \approx 1,2 \text{ K}$  praktisch nicht mehr auftreten. So fiel unter ca.  $10^5$  Zyklen in diesem Bereich ein einziger Fall einer fehlerhaften Phasenbeziehung - bei  $\Delta T = 1,4 \text{ K}$  unter  $90^\circ$ -Nachbarn - auf.

Der Einfluß der Konvektion als Fehlerquelle muß aufgrund dieser Ergebnisse als gesichert angesehen werden. Bleibt also als Entscheidungsgrundlage die Spitzenoszillation, die jedoch, wie wir sehen werden, zu verblüffendem Ergebnis und völlig veränderter Situation führt.

Periodische Oszillationen  $(\Delta R, \Delta v) \Delta T$  der Dendritenspitze um einen stationären Mittelwert  $(\bar{R}, \bar{v}) \Delta T$  sind, in Erweiterung des bisherigen allgemeinen Erkenntnisstandes, bei Reinstsubstanz, also reiner Wärmediffusion, tatsächlich existent. Sie sind jedoch im optisch gut zugänglichen Bereich kleinerer Unterkühlungen  $0 \text{ K} < \Delta T < 1,0 \text{ K}$  derart gering, in der Größenordnung 1 % , daß sie sich der Beobachtung mit üblichen Methoden bislang entzogen und erst durch unsere spezielle Beleuchtungstechnik erkennbar werden. Im Bereich zunehmender Unterkühlungen  $\Delta T \geq 1,0 \text{ K}$  treten sie zunehmend deutlich hervor, sind in diesem Bereich aufgrund



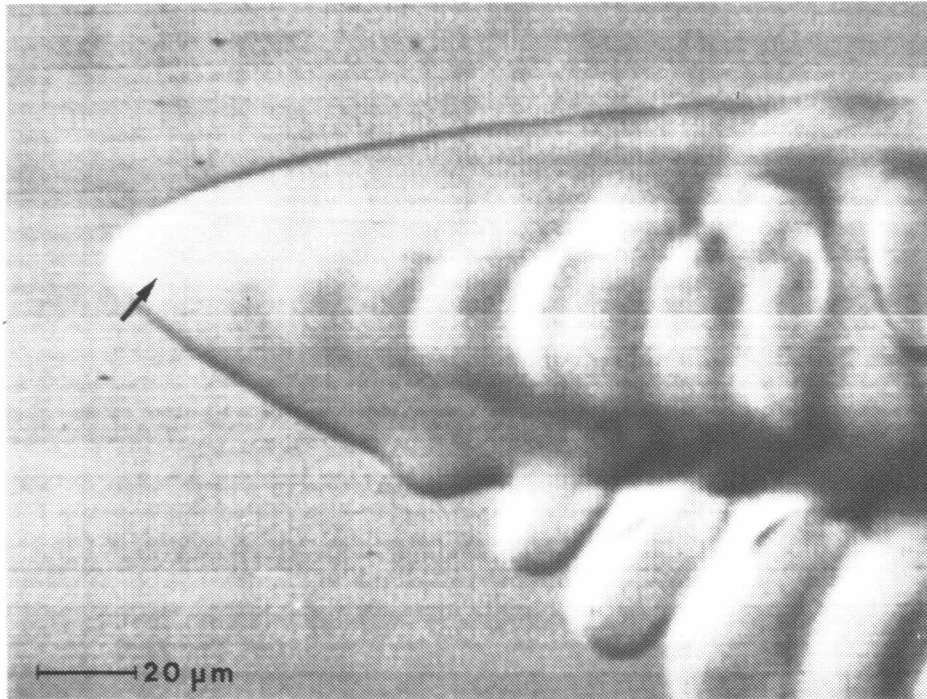


Bild 5-5a: Die Randkontur des dendritischen Spitzenbereichs erscheint bei  $\Delta T = 0,90$  K noch glatt, die Seitenäste dieses Bereichs können lediglich durch streifende Beleuchtung von links verdeutlicht werden. Der erste Seitenast entsteht in Pfeilrichtung.

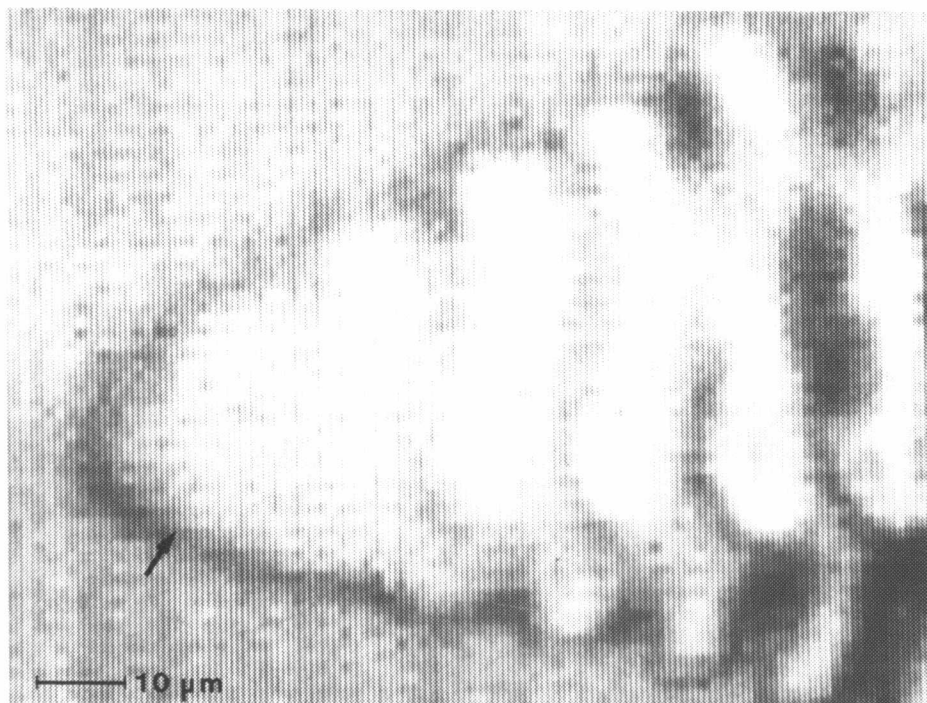


Bild 5-5b: Bei  $\Delta T = 1,38$  K sind die "frontalen" Seitenäste auch bereits in der Randkontur deutlich zu erkennen. Der erste Seitenast entsteht wiederum in Pfeilrichtung.

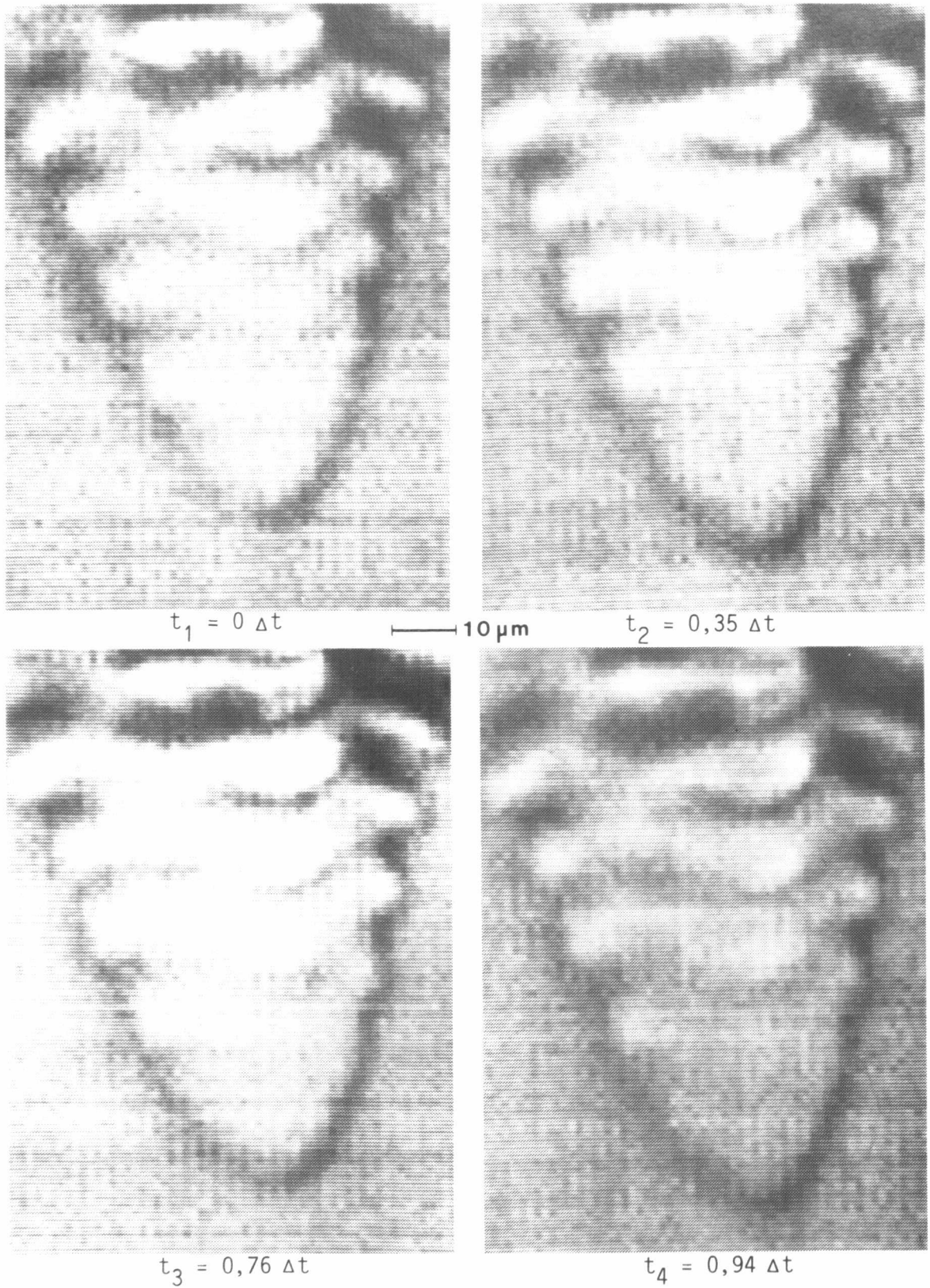
der kleinen Dimensionen und hohen Geschwindigkeiten jedoch erst durch die von uns entwickelten Impf- und Nachfolgemethoden erfaßbar geworden.

Die Frequenz der Spitzenoszillation ist identisch mit der der Seitenastentstehung; die gegenseitige Koppelung ist jedoch eine völlig andere als in Denkmodell 2 bisher als möglich angenommen. Gemäß letzterem entwickeln sich ja infinitesimale Spitzenstörungen auf im wesentlichen glatt und formstabil bleibendem Spitzenbereich derart, daß erst in etwa  $2,5 \lambda$  Abstand von der Spitze die Seitenastausbildung beginnt. Die stabilisierende diffusive Wechselwirkung zwischen letzterer und der Spitze wird demgemäß in der Art einer schwachen alternierenden Drift der primär formstabilen Spitze angenommen.

Die Experimente zeigen jedoch folgendes: Die Seitenäste entstehen im gesamten untersuchten Unterkühlungsbereich unter gleichbleibendem bekannten  $\Delta T$ -abhängigen Abstand zueinander bereits an der Spitze selbst, vgl. Bilder 5-5a und b. Die bisherige Aussage, daß die Seitenäste mit zunehmender Unterkühlung in abnehmendem Abstand zur Spitze entstehen, muß also zur Formulierung "deutlich erkennbar werden" korrigiert werden. Wirkungsprinzip sind nicht sich entwickelnde Störungen. Vielmehr pulsiert die Spitze in der Art, daß sie in der aufgeweiteten Phase eines jeden Pulses durch beginnende Einschnürung in unmittelbarer Spitzennähe beginnende Seitenäste zurückläßt, s. Bildreihe 5-6. Seitenastentstehung und Spitzenpulsation sind also unterschiedliche Aspekte eines einheitlichen Vorganges verbunden mit, je nach Unterkühlung, deutlicher Frontalformvariation. Der Spitzenradius  $R(\Delta T)$  oszilliert bei einer mittleren Wachstumsgeschwindigkeit  $\bar{v}(\Delta T)$  während eines Seitenastentstehungszyklus um  $\bar{R}(\Delta T)$  mit der Amplitude  $\Delta R(\Delta T)$  gemäß Tabelle 5-7:

$\Delta T$ [K]	$\bar{v}(\Delta T)$ [mm/s]	$\bar{R}(\Delta T)$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta R(\Delta T)$ [% $\bar{R}(\Delta T)$ ]
1,13	0,23	9,6	2,6
1,26	0,31	8,4	4,7
1,38	0,41	6,6	11,3 vgl. Bildr. 5-6
1,63	0,63	5,0	12,6

Weitere Kombinationsexperimente im Bereich  $2,0 \text{ K} \leq \Delta T \leq 3,13 \text{ K}$  ließen bzgl. der Radienschwankungen keine sinnvolle Auswertung zu. Die unter Kapitel 4.6 geschilderten Umstände der Makroskopnachführung bedingten ein zu großes Bildfeld und damit also eine zu geringe Auflösung der Objektstrukturen. Pro Unterkühlung wurden durchschnittlich 6 Versuche



Bildreihe 5-6: Pulszyklus der frontalen Spitze als Prozeß bereits dort entstehender Seitenäste bei  $\Delta T = 1,38 \text{ K}$ , Zykluszeit  $\Delta t = 0,035 \text{ s}$ .

durchgeführt, pro Versuch wurden ca. 20 Zyklen vermessen. Es wurden keine als signifikant meßbaren Unterschiede zwischen den Zyklen pro Versuch festgestellt, ebenso keine zwischen den Zyklenmittelwerten der Versuche pro Unterkühlung; so wurden letztlich sämtliche Zyklenmeßwerte pro  $\Delta T$  arithmetisch gemittelt und dergestalt in Tabelle 5-7 wiedergegeben. Der Fehler wird mit  $\pm 3\%$  der Mittelwerte abgeschätzt.

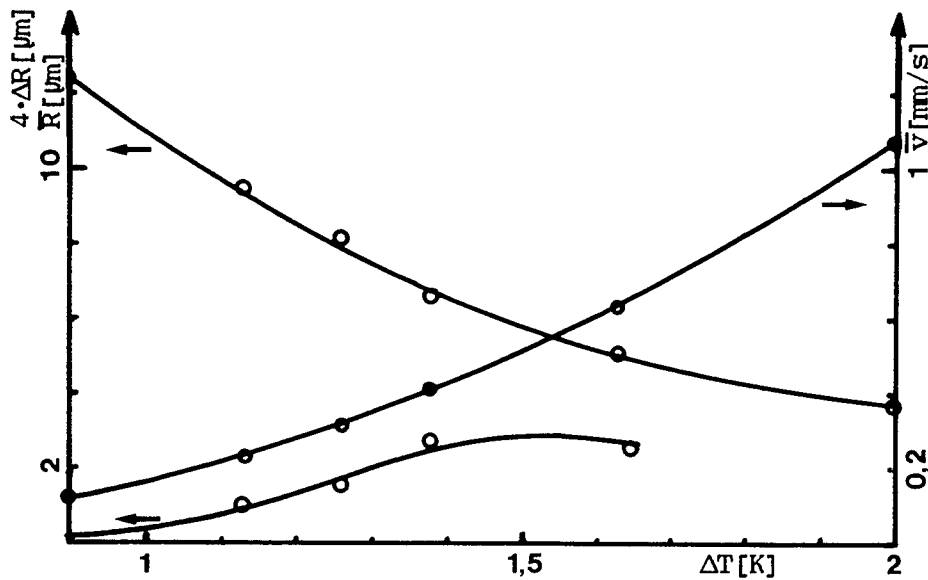


Diagramm 5-7:  $\bar{v}$ ,  $\bar{R}$  und  $\Delta R$  als Funktion von  $\Delta T$ .

Demgemäß kann weder das bisherige störungstheoretische Konzept 2 der "Dynamischen Stabilitätshypothesen" aufrecht erhalten werden, noch Konzept 1 der reinen störungsgetriebenen Seitenastentstehung bei formstabilem Spitzenbereich. Spätere Ergebniskapitel werden zeigen, daß jedoch auch das nunmehr anscheinend favorisierte Modell 3 der dynamischen Koppelung nicht zutreffend sein kann.

Rein formal hat es den Anschein, als ob eine freie Kantenlänge  $\gtrsim 2,25 \lambda_S$  hinter dem vordersten Spitzenpunkt nicht existieren kann, ohne in Undulationen mit Abstand  $\approx 2,25 \lambda_S$  aufzuspalten, wobei  $\lambda_S := \sqrt{l_D \cdot l_G} =$  Mullins-Sekerka minimale Wellenlänge planarer Instabilitäten. Die Spitze selbst wäre also als Störung aufzufassen, die den permanent entstehenden glatten seitlichen Bereich permanent mit  $\approx 2,25 \lambda_S$  strukturiert. Nach Kenntnis der Ergebnisse erscheint diese Vorstellung sogar erheblich plausibler, als daß nach den Modellen 1, 2 und eingeschränkt auch 3 ein

längerer, glatter Schaftbereich von dem Instabilitätsprinzip morphologisch verschont bliebe. Gleichwohl glauben wir aufgrund noch folgender Ergebnisse, daß trotz der formalen Anwendbarkeit dieses Prinzips nicht die dynamische Stabilität im Vordergrund steht, sondern daß hinter der  $2,25 \lambda_g$ -Strukturierung eine dominant anisotropiebedingte Steuerung in anderer Deutung der Größe  $\lambda_g$  steht, wie wir sie in einer früheren Arbeit, Lappe 1984, dargelegt haben und in Kapitel 5.5 näher diskutieren.

## 5.2 Dendritische Spitzenspaltung

Allgemein wird unter dendritischer Spitzenspaltung im Denkmodell ein Vorgang gemäß Bild 5-8 verstanden, der durch Orientierungs-, Form- und Regellosigkeit zur Zerstörung der dendritischen Musterbildung führt. Experimentell wurde von uns Spitzenspaltung bei freiem Wachstum nicht

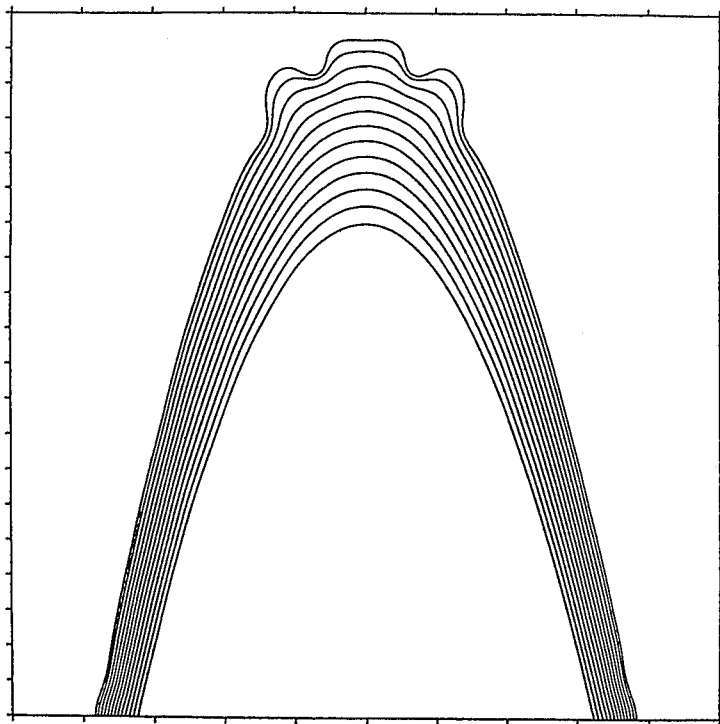
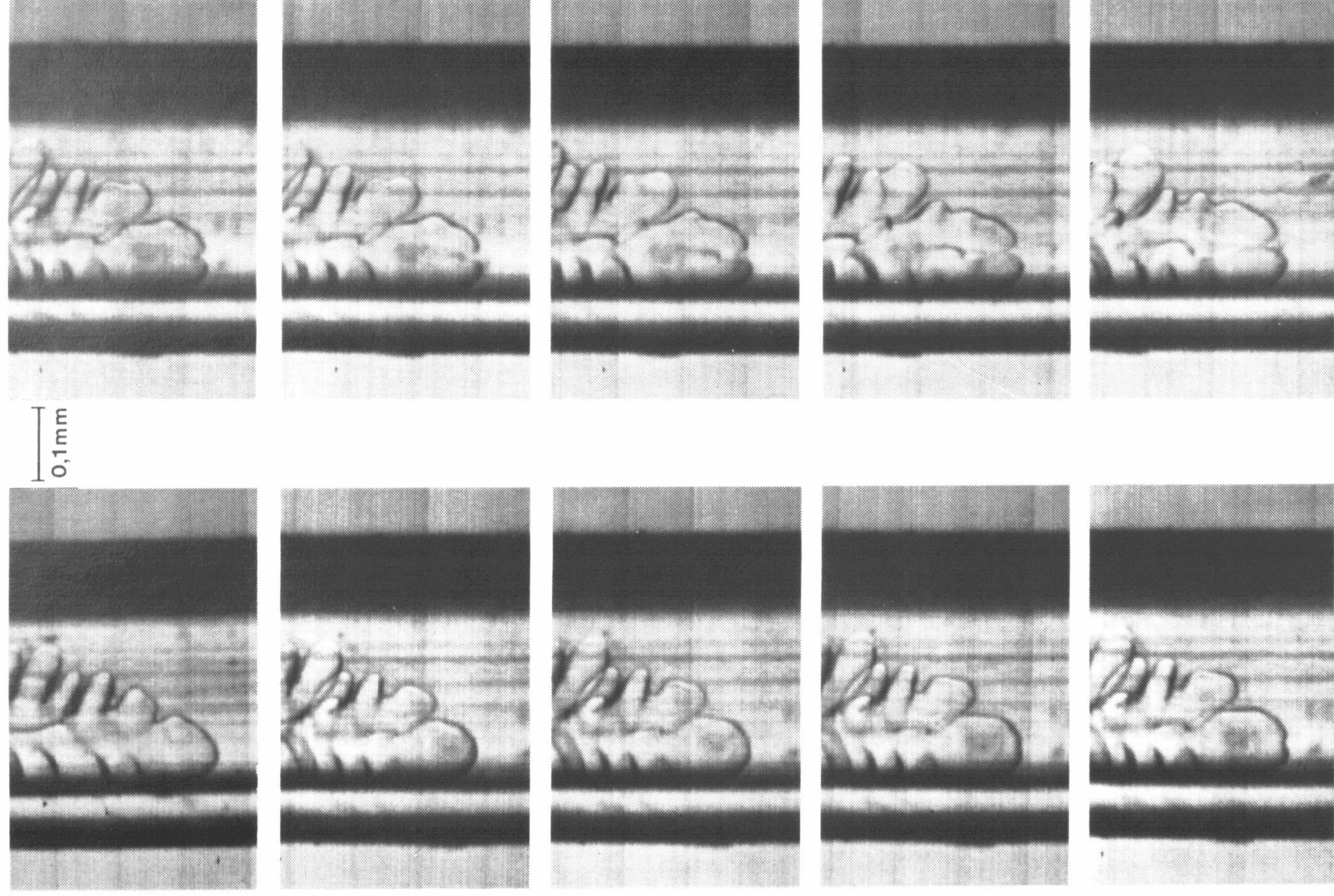


Bild 5-8 zeigt in einer numerischen Simulation von Saito, Goldbeck-Wood und Müller-Krumbhaar 1988 die Spitzenspaltung eines Nadelkristalls aufgrund  $\epsilon_4 = 0$  - verbunden damit, daß er sich nicht zu einem Dendriten entwickeln kann.



Bildreihe 5-9: Spitzenspaltung nach anfänglicher Verbreiterung,  $\Delta T = 0,45$  K.

beobachtet. Bei unfreiem Wachstum innerhalb einer Kapillaren wurde es im Unterkühlungsbereich  $0,13 \text{ K} \leq \Delta T \leq 2,13 \text{ K}$  mehrfach beobachtet und dokumentiert, vgl. Bildreihe 5-9, der Mechanismus ist jedoch ein völlig anderer als im Modell bislang angenommen.

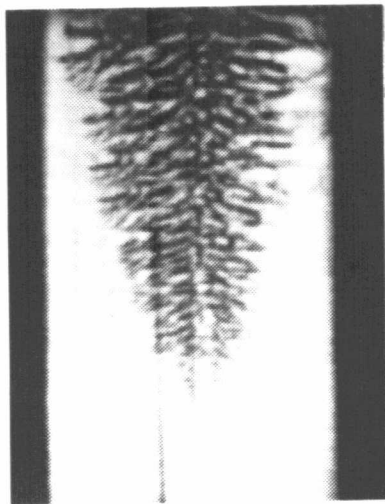
Das Experiment zeigt Folgendes: Trifft ein Dendrit geneigt auf eine Grenzfläche, so versucht er dennoch seine  $\Delta T$ -abhängige Form- und Seitenastausbildung und deren Orientierung aufrecht zu erhalten. Bei geringen Neigungswinkeln gelingt dieses unter Verbreiterung der anliegenden Spitze. Wird der Winkel zu groß bzw. kommen mikroskopische Hindernisse hinzu, so weicht er auf ein anderes Verhalten aus. Statt einer weiteren Verbreiterung, verbunden mit dem möglichen Verlust der Grundform und deren Orientierung, bleibt die frontale Spitze selbst zugunsten raum- und orientierungsbegünstigter frontaler Seitenäste - siehe oben - zurück, die ihrerseits über ihre nächstmöglichen Seitenäste dann neue nunmehr begünstigte Spitzen in ursprünglicher Richtung ausbilden. Dieses geschieht selbst dann, wenn die ursprüngliche Spitze rein diffusiv bevorteilt ist.

Diese Spitzenspaltung ist also nur eine scheinbare - aufgrund der bisher unbekannt frontalen Seitenastentstehung - und zu deuten nicht als ein Schritt hin zur Regellosigkeit, sondern im Gegenteil als ein notwendiger Schritt über Duplikation hin zur Form- und Orientierungsbeharrung. Sie ist weiter zu deuten als eine Steuerungsdominanz der Anisotropiekräfte über rein diffusionsgradientenbedingte Anlagerung.

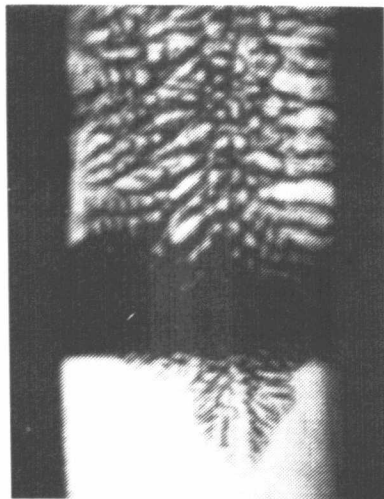
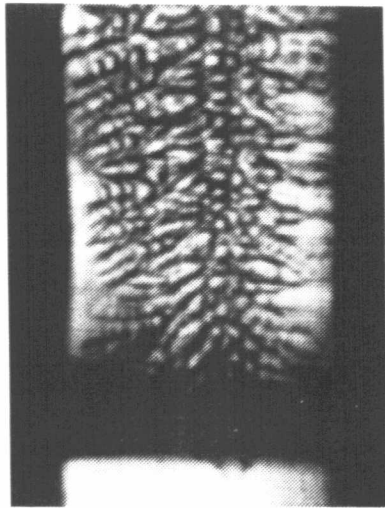
### 5.3 Dendritisches Wachstum unter diffusiver Auslenkung

Realisiert wurden eine etwa 5fache circumläre, laterale Verstärkung des originären dendritischen Diffusionsfeldgradienten, in gleicher Höhe eine halbcirculäre laterale sowie eine näherungsweise frontale Verstärkung. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

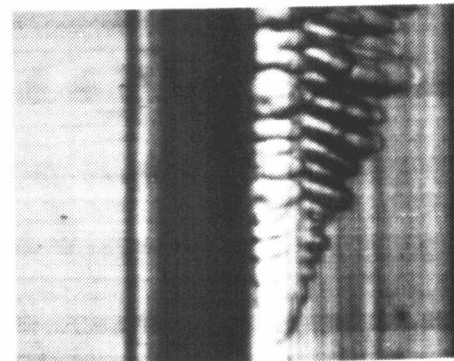
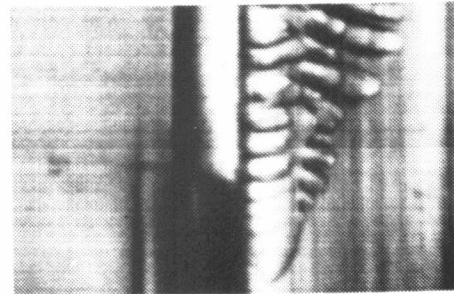
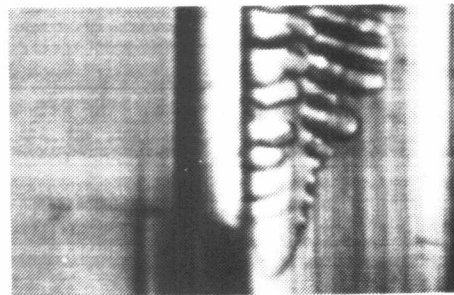
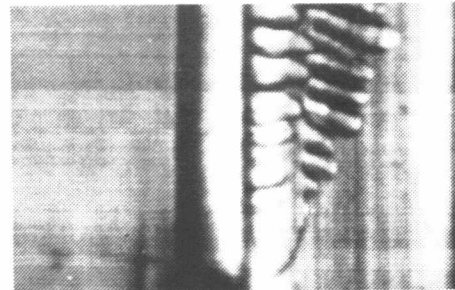
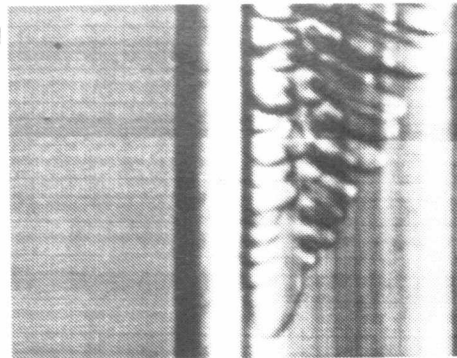
In allen Fällen bleibt im Bereich  $0,13 \text{ K} \leq \Delta T \leq 2,63 \text{ K}$  die kristalline Orientierung des Dendriten, insbesondere durch Vergleich der Anfangs- und Endorientierung, erhalten. Form und Seitenastentstehung bleiben in ihrem Grundcharakter und orientiert erhalten, jedoch unter diffusiv



0,1 mm 0,1 mm

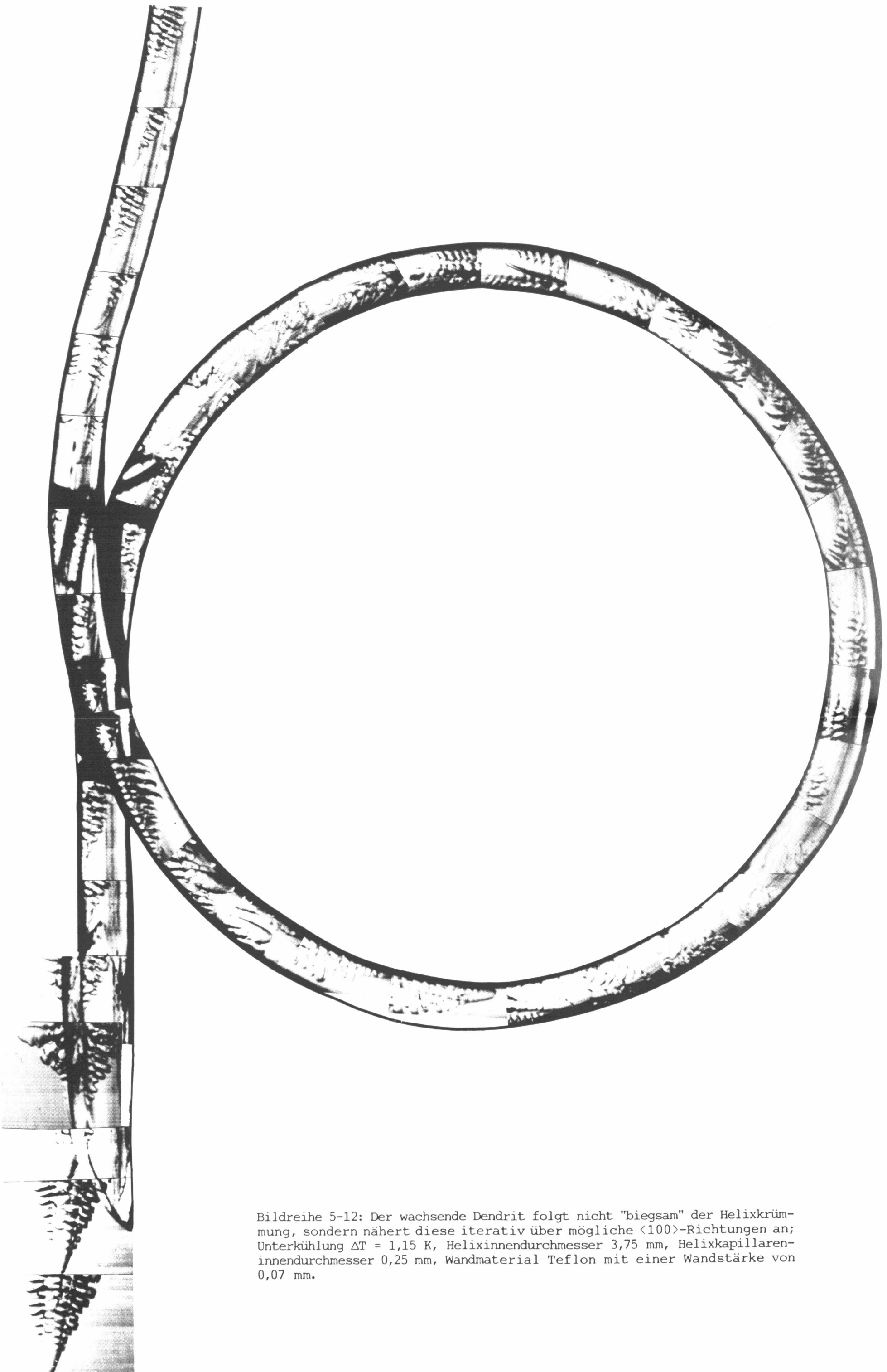


Bildreihe 5-10: Dendritisches Wachstum bei oberer circular lateraler Diffusionsfeldgradientenverstärkung,  $\Delta T = 1,80$  K.



Bildreihe 5-11: Bei unterer linksseitiger Verstärkung,  $\Delta T = 0,85$  K.





Bildreihe 5-12: Der wachsende Dendrit folgt nicht "biegsam" der Helixkrümmung, sondern nähert diese iterativ über mögliche  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen an; Unterkühlung  $\Delta T = 1,15$  K, Helixinnendurchmesser 3,75 mm, Helixkapillareninnendurchmesser 0,25 mm, Wandmaterial Teflon mit einer Wandstärke von 0,07 mm.

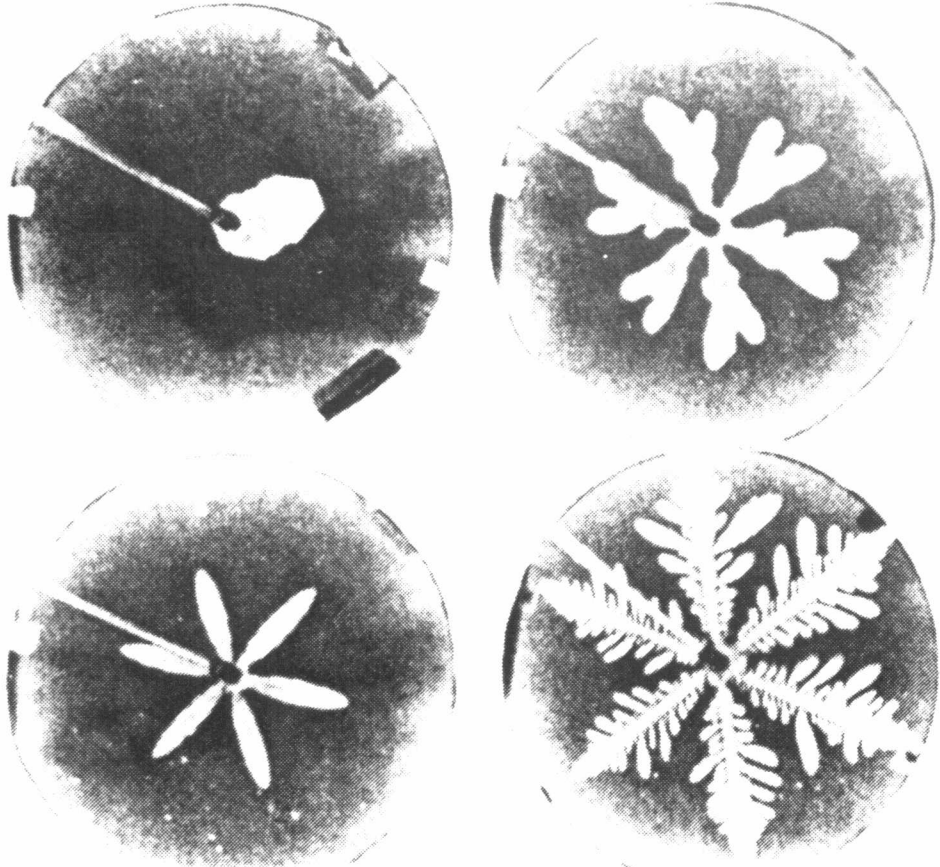
bedingt stark schwankender Ausbildung, Bildreihen 5-10 und 5-11. Die reine Zunahme fester Phase erfolgt unter der Nebenbedingung der dendritischen Musterbildungs- und Orientierungsdominanz unter Nutzung möglicher  $\langle 100 \rangle$ -Orientierungen naturgemäß in Richtung des stärksten Diffusionsgradienten. Wir beobachteten jedoch in keinem Falle planares oder chaotisches Wachstum; ergänzend wurde im Falle halbcircularer lateraler Gradientenverstärkung keine seitenunterschiedliche Seitenastausbildungsfrequenz festgestellt.

#### 5.4 Dendritisches Wachstum unter räumlicher Auslenkung

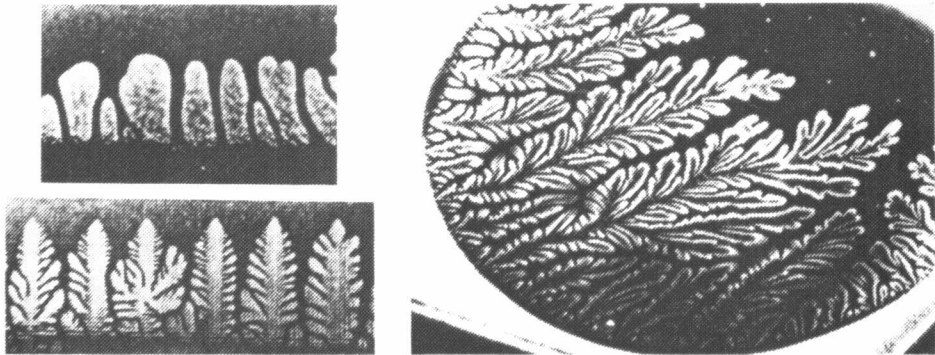
Räumliche Auslenkung erfolgte im Bereich  $0,13 \text{ k} \leq \Delta T \leq 3,13 \text{ K}$  bei unterschiedlichem  $\Delta T$  jeweils unter drei verschiedenen diffusiven Nebenbedingungen. Im Falle der bereits erwähnten Helix hatte die umgebende Wand SCN-ähnliche  $\kappa, D$ -Werte. Weitere Versuche wurden mit doppelschlaufenförmiger Auslenkung vorgenommen, Bild 4-4; hierbei hatten die umgebenden Duran- bzw. Hart-PVC-Wände 5-fach höhere bzw. 0,8-fach niedrigere  $\kappa$ - und  $D$ -Werte.

Hervorstechendes Ergebnis ist, daß der Dendrit in allen Fällen in der gleichen Orientierung herauswächst wie er hineingewachsen ist; dies wird besonders schön deutlich im Falle der Helix, Bildreihe 5-12. Die unterschiedlichen  $\kappa, D$ -Wandwerte spielen eine nebensächliche Rolle und wirken sich lediglich in unterschiedlichen Formauslenkungen und Wachstumsgeschwindigkeiten während der Auslenkungsstrecken aus. Bei kleinen Unterkühlungen und 0,8-fachen  $\kappa, D$ -Wandwerten kann sogar - bei gleichbleibendem Endergebnis - das Zwischenstadium einer Zelle auftreten. Der Wirkungsmechanismus des Geschehens ist bereits aufgrund der Schilderungen in den vorhergehenden Kapiteln klar; er ist wirkungsgleich einer iterativen Wandreflexion, wobei die  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen die Ein- und Ausfallrichtungen bilden. Vorübergehende Spitzenspaltungen, auch im zellen-nahen Bereich, sind hierbei das Übliche.

Offenkundig bleibt also trotz starker diffusiver und/oder räumlicher Auslenkung die kristalline und dendritische Orientierung ebenso wie der Grundcharakter der Formbildung und Seitenastentstehung aufrechterhalten. Dies ist mit den Modellen 1 bis 3, stationär oder dynamisch basierend



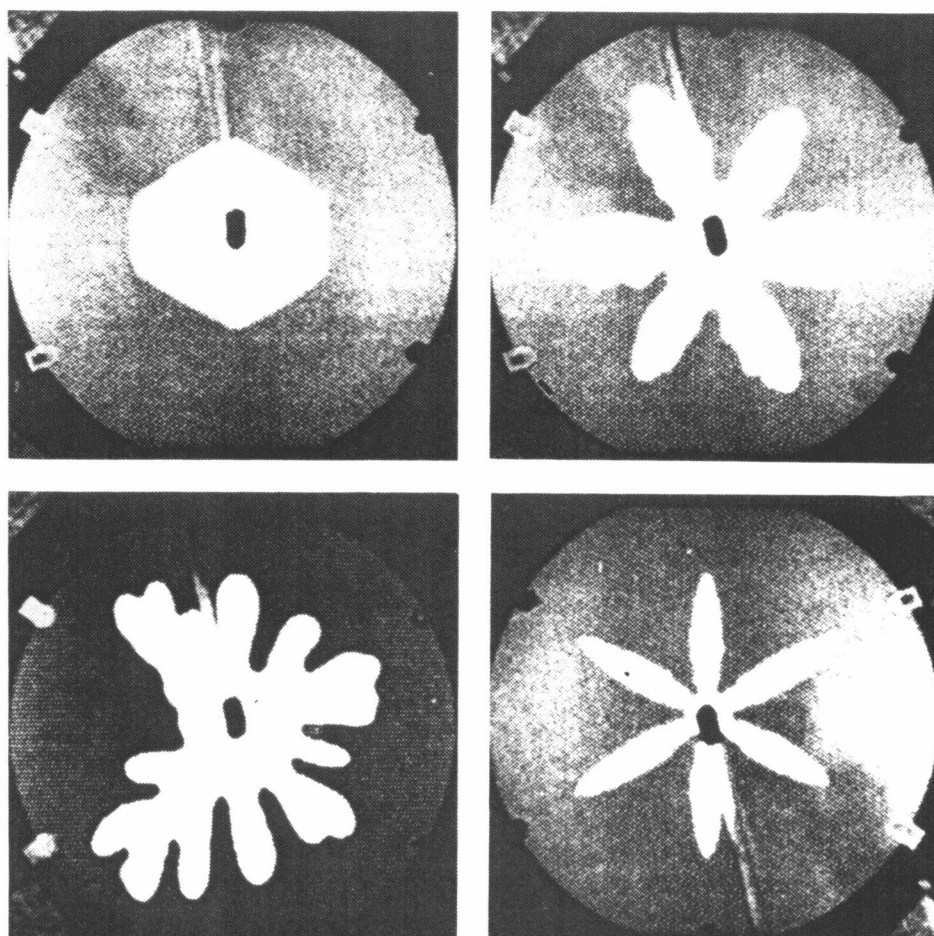
Bildreihe 5-13, E. Ben-Jacob et al. 1985: Zwischen zwei Glasplatten befindet sich eine hochviskose fluide Phase, unter Druck zentral eingeleitet wird eine mit ihr nicht mischbare niedrigviskose Phase, hier Glyzerin und Luft. Die untere Glasplatte ist dicht mit Furchen 6-zähliger Symmetrie graviert; durch Abstandsveränderung der Platten läßt sich eine effektive Anisotropie einstellen. Bei gegebener effektiver Anisotropie stellen sich bei jeweils konstantem angelegten Druck mit dessen anwachsender Höhe die Muster a, b, c, d ein. Der Druck ersetzt hier also das Temperaturfeld von Erstarrungsprozessen; die Diffusionsgleichung ist angenähert durch die Laplacegleichung für den Druck. Es sei hervorgehoben, daß der Armabstand der Dendriten nicht identisch mit dem Furchenabstand ist, sondern ein Vielfaches dessen beträgt.



Bildreihe 5-14, E. Ben-Jacob et al. 1985: In diesem Falle sind Furchen 4-zähliger Symmetrie eingraviert und die niedrigviskose Phase wird nicht zentral eingeleitet, sondern es wird durch einseitiges Heben der oberen Platte mit kontrollierter konstanter Geschwindigkeit ein äußerer Druckgradient angelegt und gerichtete Erstarrung simuliert. Bei niedriger Hebegeschwindigkeit bilden sich Finger, bei höherer Dendriten aus. Bei ungraviertem Platte bilden sich algenähnliche Gebilde mit vielfachen Spitzenspaltungen aus.

auf ungestörter Diffusionswechselwirkung nicht vereinbar. Verbunden mit der Erkenntnis der bereits frontalen Seitenastentstehung bleibt als einzige Erklärung die kristallorientierungsgebunden durch substanzeigene  $\Delta T$ -abhängige Anisotropiefaktoren diffusionsprozeßgesteuerte Musterbildung, wobei die Anisotropiefaktoren über  $l_0$  in  $\lambda_s$  eingehen.

Eine gewisse Unterstützung findet diese Sicht durch Musterbildungsexperimente in einer Hele-Shaw-Zelle von E. Ben-Jacob et. al. 1985, Bildreihen 5-13 und 14, sowie E. Ben-Jacob et.al. 1988, Bildreihe 5-15. In der Übertragbarkeit auf die dendritische Musterbildung können wir uns nur bedingt der Argumentation der Autoren anschließen. Führt man jedoch als neuen Gedanken eine Verknüpfung zwischen der Größe  $\lambda_s$  und dem Abstand  $d$  des Riffelmusters als gegebenen Versuchsparametern ein, so wird die Analogie überzeugender; die Ähnlichkeit der Muster ist in jedem Falle verblüffend.



Bildreihe 5-15, E. Ben-Jacob et al. 1988: Die experimentelle Anordnung ist gleich der zuerst dargestellten, jedoch ist das Geschehen durch veränderte Druckbereiche weiter differenziert. So wird zwischen Grenzflächenspannungsanisotropie-Dendriten (b), zusammen mit dem weiteren Spitzenspaltungsbereich (c) angesiedelt zwischen 5-13 b und c, und Dendriten mit kinetischer Anisotropie (d) bei höherem Druck unterschieden, gefolgt von den in 5-13 d Gezeigten.

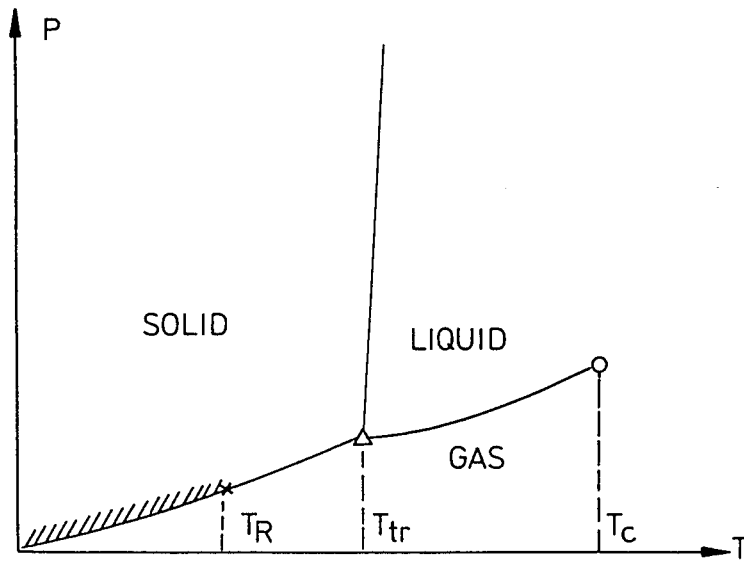


Abb. 5-16: Phasendiagramm: Druck  $P$  gegen Temperatur  $T$  eines einatomaren Stoffes. Die drei Phasen sind durch Koexistenzlinien getrennt.  $T_C$  ist die kritische Temperatur,  $T_{tr}$  die Tripeltemperatur und  $T_R$  die Aufrauungstemperatur. Unterhalb von  $T_R$  existieren metastabile Zustände (////) für das laterale Wachstum von Kristallschichten, der Kristall nimmt im Gleichgewicht Polyederform an, oberhalb von  $T_R$  bilden sich aber keine planen Flächen aus.

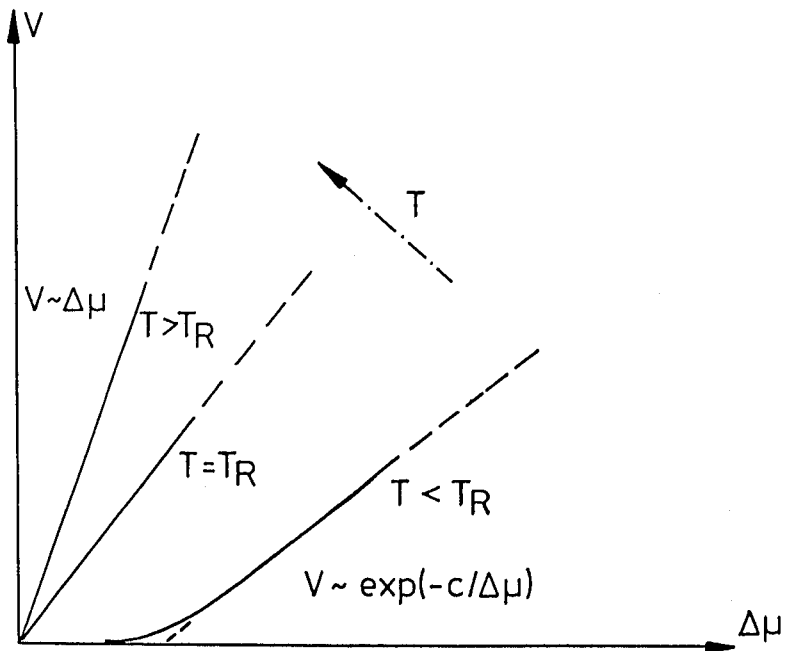


Abb. 5-17: Schema-Zeichnung der Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  ( $\Delta\mu$ ) einer versetzungsfreien Kristalloberfläche unterhalb und oberhalb von  $T_R$ .

### 5.5 Versuch einer experimentellen Klärung der Frage: Dominiert bei der dendritischen Musterbildung und -beharrung die Anisotropie der Grenzflächenenergie oder die der Anlagerungskinetik?

Wie im Kapitel Einleitung und Zielsetzung erwähnt, gibt es zu dieser Frage seitens der Theoretiker zwar die Intention einer Klärung, jedoch leider gibt es bislang noch keine Überlegungen, beides gegeneinander abzuwägen oder konkrete Ansätze, beides gemeinsam innerhalb ein und desselben theoretischen Modells zu berücksichtigen. So benutzen u.a. Kessler, Koplik, Levine und Brower 1984 u. 85 und Goldbeck-Wood 1986 in ihrem geometrischen Modell eine Anisotropie der Anlagerungskinetik, ebenso Langer 1986 in seinem minimalen Boundary-Layer Modell. Dagegen verwendeten u.a. Hong und Langer 1986, sowie Goldbeck-Wood 1986 in Diffusionsmodellen eine Anisotropie der Grenzflächenenergie.

Unterschiede in der Wirksamkeit und Einsatzmöglichkeit seien in den folgenden Überlegungen verdeutlicht: Anisotropie der Grenzflächenenergie bedingt die Ausbildung einer bestimmten Form auf dem Wege einer anisotropen kinetischen Anlagerung, z.B. einer kinetischen Anlagerungshemmung auf den dichtest gepackten Kristallflächen. Ist die Form bei einer bestimmten Dimension jedoch ausgebildet, so erfolgt die weitere Zunahme der Solidusphase, also der Dimension, unter Formerhaltung, d.h. die Anlagerungskinetik kommt nur noch formerhaltend, aber nicht mehr formbildend zum Tragen. Bisheriges gilt für kleine chemische Potentialdifferenzen  $\Delta\psi$ . Im Falle des dendritischen Wachstums bei großem  $\Delta\psi$  ist in einem einfachen Modell ohne Seitenäste jedoch der Fall gegeben, daß beim stationären Fortschreiten der Spitze deren Form und Dimension erhalten bleiben. Hierzu genügt die Anisotropie der Grenzflächenenergie mit der eingangs geschilderten Formausbildung und -beharrung über deren Anlagerungskinetik allein nicht, sondern es bedarf einer permanenten zusätzlichen Anlagerung in Spitzenrichtung, um neben der Form auch die Dimension zu erhalten. Andererseits, ginge man von dem alleinigen Vorhandensein letzterer Anlagerung aus, so würde dies unter Formverlust zu immer spitzeren Nadeln führen, hin zu minimalen Radien und maximalen Geschwindigkeiten. Dies formerhaltend zu stabilisieren, wäre neben der Formausbildung die andere Wirkungsrichtung der Anisotropie der Grenzflächenenergie.

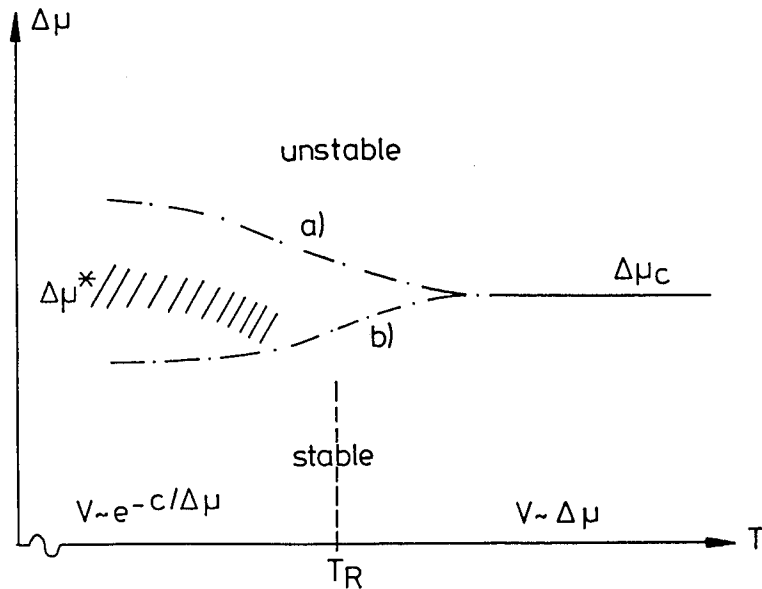


Abb. 5-18: Schematisches Stabilitätsdiagramm für die Potential-Differenz  $\Delta\psi$  und Temperatur  $T$ . Bei kleinen  $\Delta\psi$  ist die Form des Kristalls stabil. Die Wachstumsgesetze sind ober- und unterhalb von  $T_R$  wesentlich verschieden. Für kleine  $\Delta\psi$  ist bei hohen Temperaturen  $T > T_R$  die Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  des Kristalls proportional zu  $\Delta\psi$ . Unterhalb  $T_R$  bilden sich dichtgepackte Flächen aus, das Wachstum wird durch eine Keimbildungsbarriere behindert und die Geschwindigkeit  $v$  geht mit  $\Delta\psi$  exponentiell ( $v \sim \exp(-c/\Delta\psi)$ ) gegen Null, proportional zur Keimbildungsrate.

Wenn die Potentialdifferenz  $\Delta\psi$  größer als ein kritischer Wert  $\Delta\psi_c$  wird, kann zusätzlich zu der (statischen) Instabilität des Oberflächenschmelzens auch noch eine dynamische Instabilität der Phasengrenze auftreten. Bei hohen Temperaturen  $T > T_R$  bricht die Phasengrenze dabei in lamellenartige oder dendritische Strukturen auf. Bei tiefen Temperaturen  $T < T_R$  hängt es davon ab, ob  $\Delta\psi_c$  so hoch liegt, daß keine Keimbildungsbarriere mehr existiert:  $\Delta\psi_c > \Delta\psi^*$ . In diesem Fall (a) wird die Oberfläche als schon kinetisch aufgeraut angesehen und die dynamische Instabilität läßt sich ähnlich verstehen wie bei  $T > T_R$ . Im anderen Fall (b) ist sie noch facettiert und es können kompliziert gestufte Oberflächenformen auftreten, die quantitativ noch wenig verstanden sind.  $\Delta\psi^*$  entspricht einem Wert von  $\Delta\psi$ , bei dem der kritische Keim einen Durchmesser von etwa der Korrelationslänge zwischen zwei Punkten an der Oberfläche hat. Abb. 5-16 bis 18 in Anlehnung an Müller-Krumbhaar 1978.

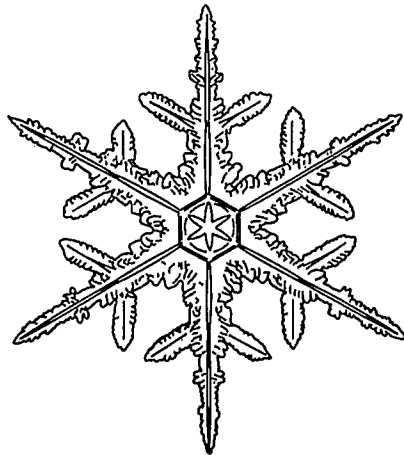


Bild 5-19: Schneeflocke, Nakaya 1954.

Bedenkt man, daß dendritisches Wachstum oberhalb der sog. Aufräumtemperatur  $T_R$  stattfindet, so könnte man die permanente zusätzliche anisotrope Anlagerung möglicherweise ausschließlich dem Gradienten des Diffusionsfeldes zuordnen. Jedoch gibt es Hinweise darauf, daß neben der über die Form diffusionsfeldbedingten anisotropen Anlagerung auch eine echte Anisotropie der Anlagerungskinetik im eingangs geschilderten Sinne eine Rolle spielen könnte: Unterteilt man Kristallwachstum entsprechend den Abbildungen 5-16, 17 u. 18 in vier Gruppen, nämlich Wachstum unter- bzw. oberhalb  $T_R$  sowie unter- und oberhalb  $\Delta\psi_C$ , so findet dendritisches Wachstum im rechten oberen Quadranten des Diagramms 5-18 statt, also bei  $T > T_R$  und  $\Delta\psi > \Delta\psi_C$ . Bei  $T < T_R$  und  $\Delta\psi > \psi_C$  existiert gestuftes facettiertes Wachstum. Unzweifelhaft ist jedoch trotz der facettierten Flächen eine Ähnlichkeit zum dendritischen Wachstum nicht zu verleugnen, wie Bilder 5-19 und 5-20 zeigen. Hinzu kommt, daß z.B. die R,v-Aussagen dendritischer Wachstumshypothesen auch gut auf recht stark facettierte Eiskristalle angewendet werden können, wie die Arbeiten von Schäfer und Ayers 1978 und Langer, Sekerka und Fujioka 1979 zeigen. Ebenso unzweifelhaft zeigt Bild 5-21 von Pötschke 1979, daß "klassische" Silberdendriten über dichtestgepackte  $\{111\}$ -Flächen wachsen, ähnliche terassenförmige Anlagerungsstufen glauben wir bei SCN-Dendriten kleiner Unterkühlungen beobachtet zu haben.

Es ist also durchaus möglich, daß auch oberhalb des theoretisch ohnehin nicht abgeschlossenen Aufräumungsüberganges eine gewisse Restfacettierung eine Rolle durch eine kinetische Hemmung spielt oder bei "quasirauen" Grenzflächen eine grenzflächeninduzierte kinetische Bevorzugung gegeben ist. Unterstützt wird unsere Hypothese durch Monte-Carlo-Simulationen von T. Viscek 1984, Bild 5-22 und Bildreihe 5-23, der das Modell diffusionsbegrenzter Anlagerung erweiterte, um Grenzflächeneffekte berücksichtigen zu können. Durch Variation der Modellparameter wechselt die Geometrie der Anlagerungen kontinuierlich von zufälliger Seitenastbildung zu kompakten, regelmäßigen schneeflockenähnlichen Mustern. R.F. Xiao, J.I.D. Alexander und F. Rosenberger verdeutlichen 1988 in der Monte-Carlo-Simulation eines differenziert modifizierten diffusionsbegrenzten Anlagerungsmodells den Einfluß von anisotropen Anlagerungskoeffizienten, Grenzflächendiffusion, Nächster- und Übernächster-Nachbar-Wechselwirkung, Bindungsenergie, Temperatur und chemischem Potential, Bildreihe 5-24 bis Bild 5-29.



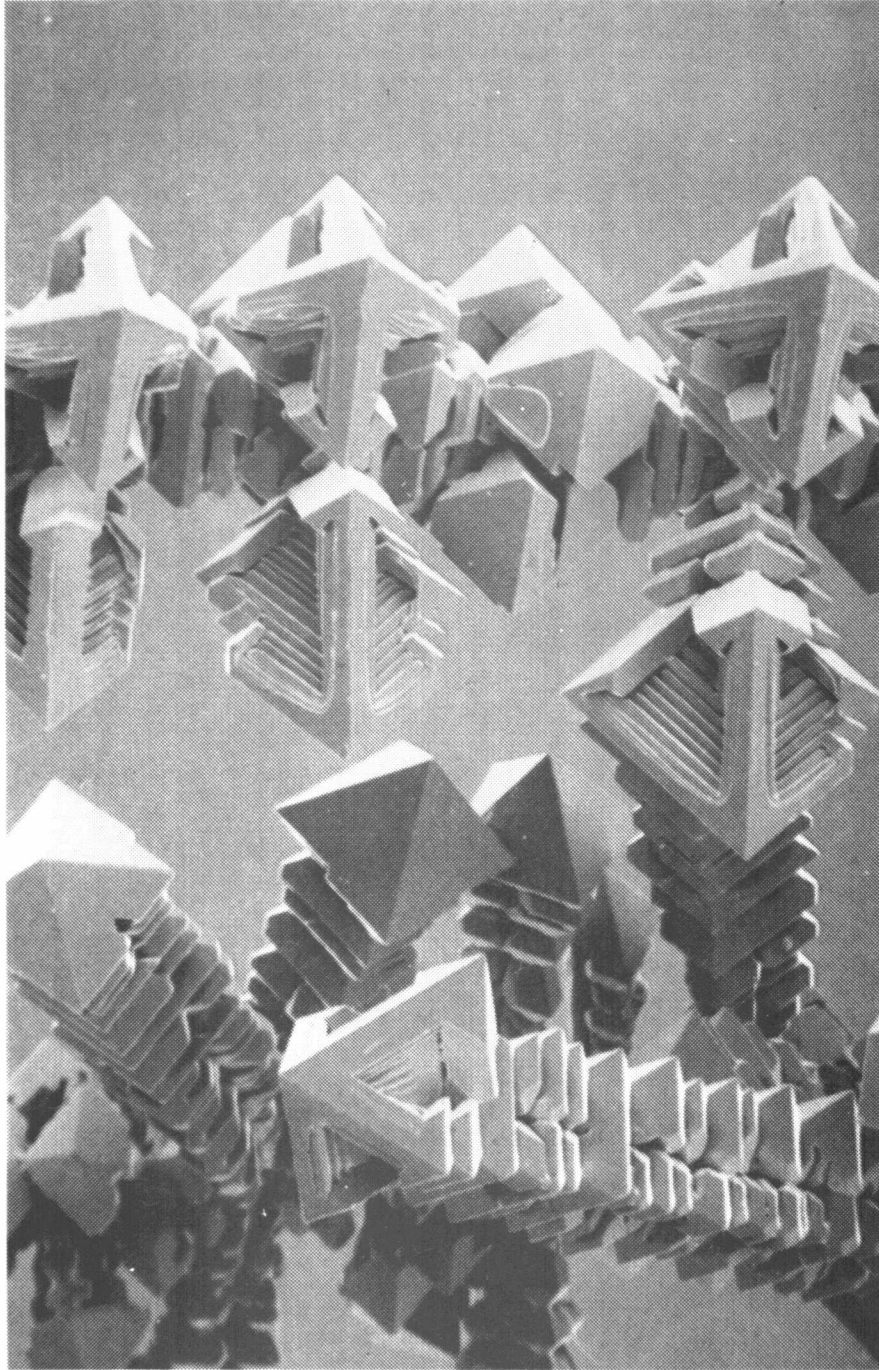


Bild 5-20: Facettierte, dendritenähnliche Palladiumkristalle, Kage, Inst. für wiss. Photographie.

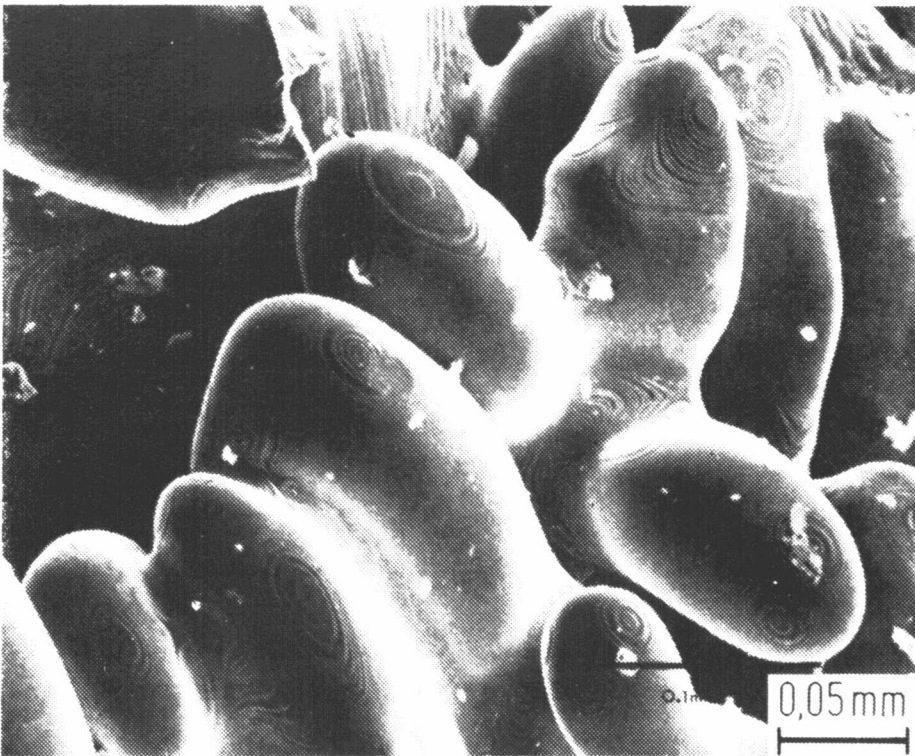


Bild 5-21: REM-Aufnahme eines Silberdendriten in einer Sauerstoffblase, Pötschke 1979. Die terrassenförmigen Anlagerungen verdeutlichen das Wachstum über die dichtest gepackten {111}-Oktaederflächen.

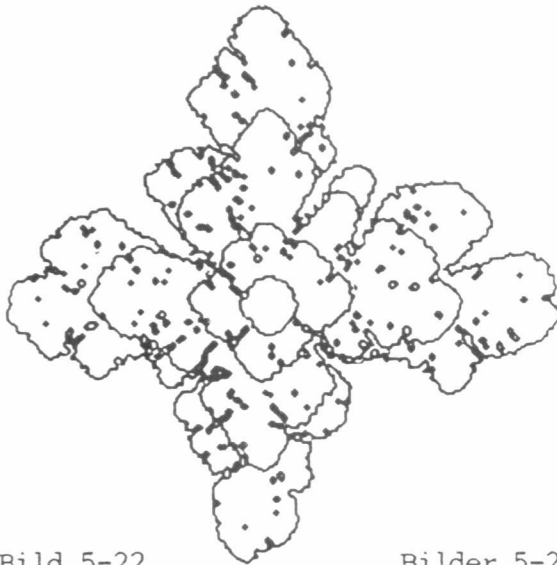
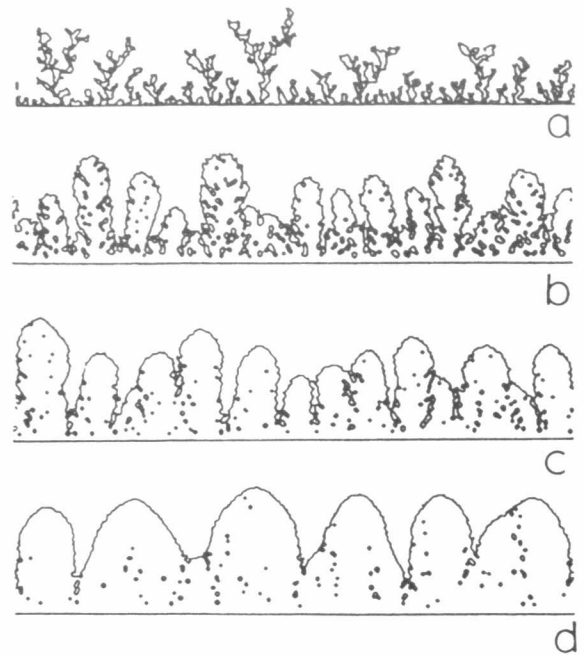
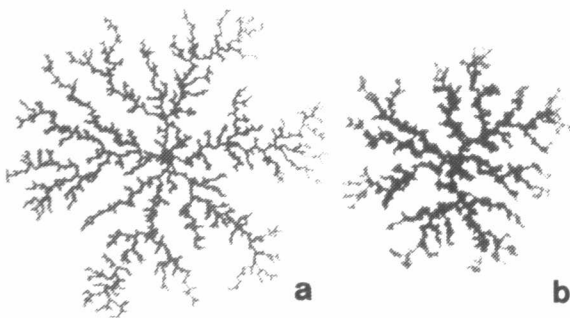


Bild 5-22



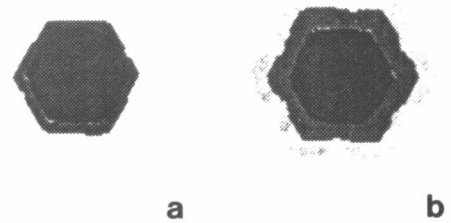
Bilder 5-23

Vicsek, 1984, führt in seinem DLA-Modell eine der Gibbs-Thomson-Relation ähnliche Abhängigkeit der Anlagerungswahrscheinlichkeit von der lokalen Oberflächenkrümmung ein, sowie die Möglichkeit der Oberflächendiffusion eines anlagernden Teilchens hin zu nächsten oder übernächsten Nachbarn mit der niedrigsten potentiellen Energie. Kristallanisotropie findet Eingang durch die als vorgegeben einnehmbaren Quadratgitterplätze. Auf diese Weise wächst aus einem Keim der schneeflockenähnliche Cluster, Bild 5-22. Mit zunehmendem Einfluß der Oberflächenkrümmung auf die Anlagerungswahrscheinlichkeit verändert sich die zufällige Anlagerung 5-23 a zu der nahezu regelmäßigen 5-23 d, wobei deren Wellenlänge  $\lambda$  korrespondierend zunimmt.

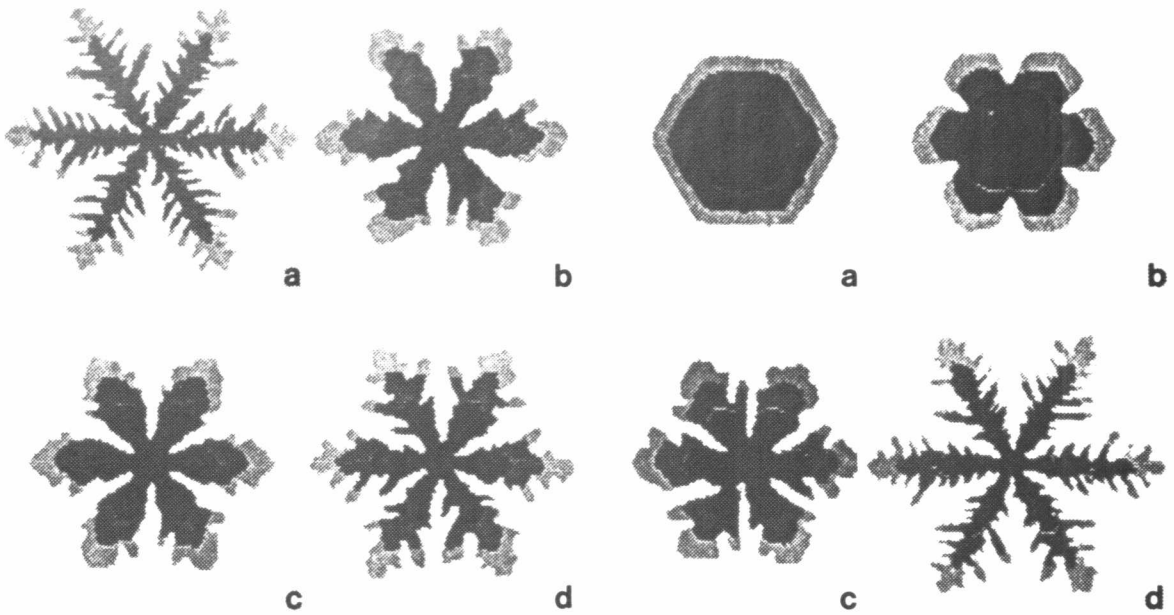


Bildreihe 5-24: Diffusionsbegrenzte Anlagerung (DLA) mit übernächster-Nächster-Nachbar-Wechselwirkung in einem 2D-Gitter 3-zähliger Symmetrie. (a) Anlagerungskoeffizient  $t=1$ ; (b)  $t=0,6$ .

die Interaktionsenergien eines Moleküls mit seinem nächsten- bzw. übernächsten Nachbarn. Ein Kristall von  $1,5 \cdot 10^3$  Partikeln ist noch facettiert (a), die Facetten eines Kristalls von  $3 \cdot 10^3$  Partikeln verlieren ihre Formstabilität (b).

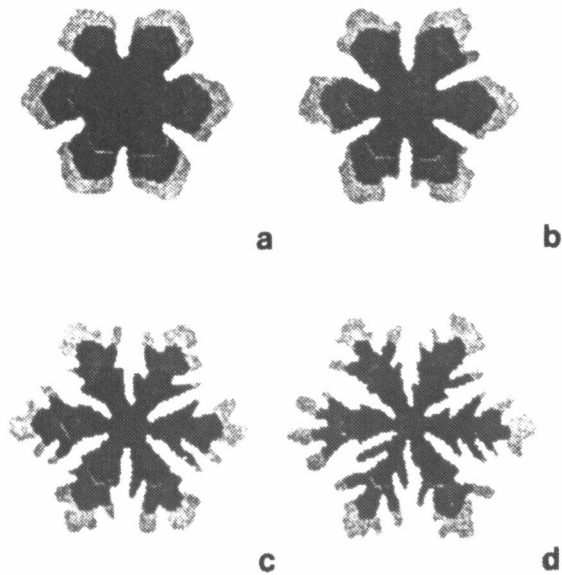


Bildreihe 5-25: Kristallgrößenabhängigkeit der morphologischen Stabilität;  $\gamma = \exp(\Delta\psi/kT) = 1,2$ ,  $\beta = \exp(-\phi_1/kT) = 0,1$ ;  $\zeta = \phi_2/\phi_1 = 0,1$ ;  $\phi_1$  und  $\phi_2$  sind



Bildreihe 5-26: Einfluß der Grenzflächendiffusion und Übernächster-Nächster-Nachbar-Wechselwirkung auf das Wachstumsmuster bei konstantem  $\Delta\psi/kT = 0,69$  und  $\phi_1/kT = 0,51$ . (a) ohne Grenzflächendiffusion und  $\xi = 0$ ; (b) mit Grenzflächendiffusion und  $\xi = 0$ , (c) mit Grenzflächendiffusion und  $\xi = 0,1$ ; (d) mit Grenzflächendiffusion und  $\xi = -0,1$ .

Bildreihe 5-27: Einfluß der Bindungsenergie und Temperatur auf das Wachstumsmuster eines Kristalls mit Grenzflächendiffusion bei  $\Delta\psi/kT = 0,69$  und  $\xi = 0$ . (a)  $\phi_1/kT = 3,91$ ; (b)  $\phi_1/kT = 2,3$ ; (c)  $\phi_1/kT = 0,69$ ; (d)  $\phi_1/kT = 0,36$ .



Bildreihe 5-28: Einfluß der chemischen Potentialdifferenz  $\Delta\psi$  auf das Wachstumsmuster eines Kristalls mit Grenzflächendiffusion bei  $\phi_1/kT = 0,92$  und  $\xi = 0$ . (a)  $\Delta\psi/kT = 0,18$ ; (b)  $\Delta\psi/kT = 0,69$ ; (c)  $\Delta\psi/kT = 1,61$ ; (d)  $\Delta\psi/kT = 2,3$ .

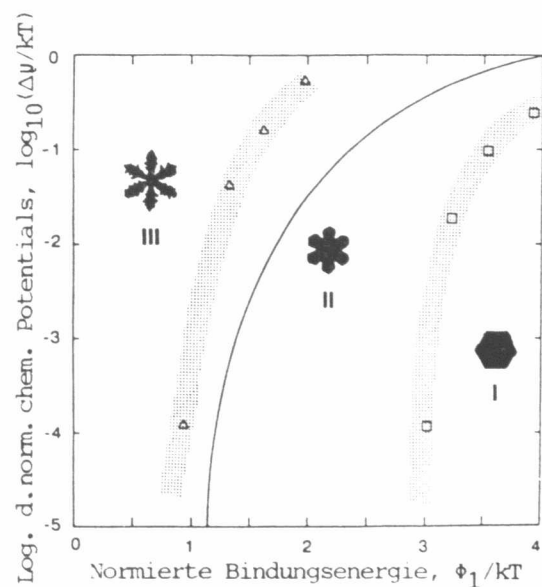


Bild 5-29: Kristallwachstumsmorphologie als kollektiver Effekt von chemischem Potential, Bindungsenergie und Temperatur. Gepunktete Zonen: Übergangsbereiche aufgrund der Monte-Carlo-Simulationen; durchgezogene Linie: Temkin's Grenze zwischen facettiertem und unfacettiertem Wachstum für ein einfach kubisches Gitter.

Die Modellsubstanz Pivalinsäure (PVA) besitzt eine 10-fach höhere Anisotropie der Grenzflächenenergie als SCN. R,v-Messungen an PVA von Glicksman 1984 zeigten, daß damit möglicherweise eine Wertänderung in Höhe von 10-15 % für  $\sigma^*$  einhergeht. Glicksman interpretierte dies in einem Rahmen, der nur die Möglichkeit von DS-Hypothesen zuließ, als nicht signifikant angesichts einer Rechenunsicherheit von 30 % für  $\sigma^*$ . Heute besteht praktisch kein Zweifel mehr an einer Schlüsselrolle der Anisotropie, man weiß aber noch nicht genau, auf welche Weise sie sich in  $\sigma^*$  auswirkt; gemäß eines ersten Ansatzes von Langer 1986, der  $\sigma^*$  in einem anderen physikalischen Rahmen als dem der DS-hypothesen sieht, müßte sich obiger Faktor 10 bei kleinen Unterkühlungen in einem Faktor  $10^{7/4}$  für  $\sigma^*$  niederschlagen. Dies ist also weitab von 15 % und stützt eine Bemerkung von Langer 1984, daß möglicherweise weniger der Betrag der Anisotropie, als ihr bloßes Vorhandensein bei selbst infinitesimalem Betrag das Entscheidende ist. Bei dieser reinen Triggerwirkung jedoch wird wahrscheinlich wiederum der Anisotropie der Anlagerungskinetik eine andere Bedeutung zukommen als sonst.

Schließlich muß noch auf folgende Beobachtung hingewiesen werden: Diagramm 5-30 zeigt die Glicksman'schen Radiummessungen an PVA und SCN im Vergleich zu den theoretischen Werten in Abhängigkeit der Unterkühlung, aufgetragen als normierte Radian  $\rho$  gegenüber der normierten Unterkühlung  $\Delta$ . Auffällig ist ein von Glicksman nicht erwähnter Unterschied in den Steigungen. So hat PVA bei kleinem  $\Delta$  und damit kleinem  $\Delta\psi$  mit  $\Delta\psi > \Delta\psi_c$  deutlich kleinere Radian  $\rho$  als SCN und bei großen  $\Delta$  größere  $\rho$  als SCN. Sollte dies durch die unterschiedliche Stärke der Anisotropie der Grenzflächenenergie bedingt sein, so deutet dies auf einen nicht linearen Zusammenhang zur diffusiven Anlagerung hin, was für ein Mitwirken einer echten Anisotropie der Anlagerungskinetik sprechen würde.

Kurzum, es besteht von theoretischer Seite her keine Klarheit, welcher Anisotropie welche Bedeutung zukommt, auch läßt sich dies nicht aus der Realitätsnähe der Dendriten unterschiedlicher Modellsysteme der jüngsten Zeit schließen.

Um so wichtiger ist der Versuch einer experimentellen Klärung. Dies scheint jedoch zunächst unmöglich zu sein, da Kristallwachstum

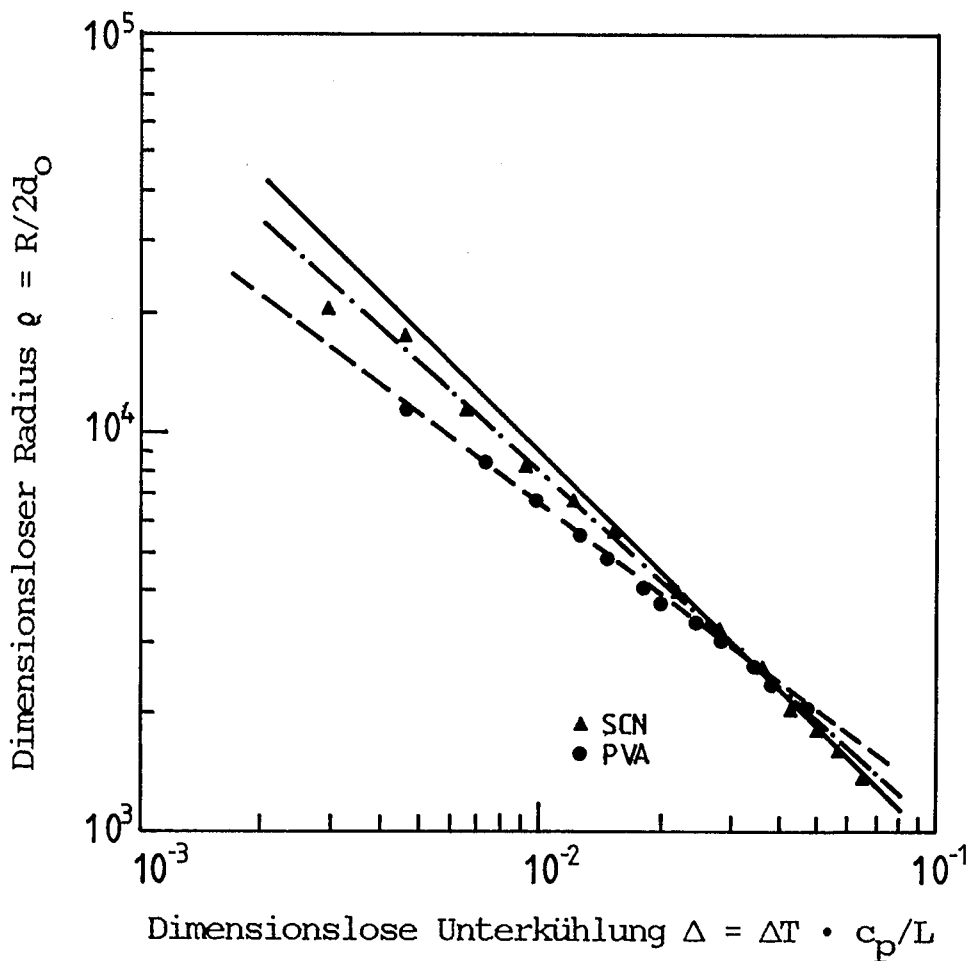


Abb. 5-30: Normierte Spitzenradien  $\rho$  für PVA und SCN, Werte Glicksman 1984, als Funktion der normierten Unterkühlung  $\Delta$  im Vergleich zu Theoriewerten der DS-Hypothesen (durchgezogene Linie). PVA besitzt gemäß nebenstehender Tabelle 5-1 etwa ein Drittel der mittleren Grenzflächenenergie  $\gamma_0$  von SCN, jedoch einen 10fach höheren Anisotropiefaktor  $\gamma_4/\gamma_0$ . Die Theoriegerade ist für isotrope Grenzflächenenergie und Anlagerungskinetik errechnet worden. Auffällig ist die unterschiedliche Steigung obiger Geraden, welche mit großer Wahrscheinlichkeit auf die unterschiedlichen Anisotropiefaktoren zurückzuführen ist.

Tabelle 5-1:

Fest-Flüssig-Grenzflächenenergien und -Anisotropiefaktoren, Glicksman 1984, für die Modellsubstanzen PVA und SCN.

System	Symmetry	$\gamma_0(\text{erg/cm}^2)$	$\gamma_4/\gamma_0$	$L/C(K)$
PVA	FCC	2.8	0.05	11.1
SCN	BCC	8.9	0.005	23.1

zwangsläufig mit Grenzflächenzunahme und Anlagerung verbunden ist, ohne daß es möglich wäre, einen der beiden Parameter unter Wachstumserhaltung abzukoppeln. Dennoch haben wir eine zumindest ansatzweise Möglichkeit einer Klärung gefunden, nämlich während des Wachstums grenzflächenanisotropiebedingte Formbildung bei unterschiedlichen gegenlenkenden Kräften unter Ausschaltung eines möglichen Einflusses der Anisotropie der Anlagerungskinetik zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden innerhalb eines SCN-Einkristalls befindliche und senkrecht zur fortschreitenden Phasengrenze "mitwachsende" Hohlräume gezüchtet und untersucht, da eine eventuelle koaxiale Musterbildung auf ihrem Hohlraummantel lediglich grenzflächenaktiv durch die umgebend wachsende feste Phase, jedoch nicht anlagerungsaktiv bedingt sein kann, da die Anlagerung ja parallel zum Hohlraummantel erfolgt.

Zuerst sei also die Hohlraumerzeugung beschrieben. Da auch von weiterreichendem technologischen Interesse, erfolge dies weitgehend gleichinhaltlich ebenso unter dem Aspekt der folgenden Überschrift:

## 5.6 Erzeugung von Hohlraumstrukturen im Modellsystem SCN-Edelgas

Analog den Metallen besitzt auch deren Modells substanz SCN eine Löslichkeit für Gase; besonders hervorzuheben ist die starke Löslichkeit von SCN für Edelgase, so daß sich leicht SCN-Edelgas-Legierungen herstellen lassen. Wir entdeckten diesen Effekt, der zwischenzeitlich auch von Glicksman, Singh und Chopra 1982 zur SCN-Legierungsherstellung benutzt wurde, bei der Destillation unter Schutzgasatmosphäre, Lappe 1980.

Zu obiger Erzeugung von Hohlraumstrukturen befindet sich in der bereits bekannten Meßzelle im Gegensatz zu den sonstigen Versuchen nicht Reinst-SCN unter dem SCN-Eigendampfdruck von  $10^{-4}$  Torr bei Schmelzpunkttemperatur, sondern jetzt eine Reinst-SCN-Argon-Legierungsschmelze isobar im Gleichgewicht mit ihrer Gasphase unter SCN-Dampf-Argon-Druck von 760 Torr. Nun werde die Schmelze unterkühlt und ausgehend von der Kapillarenöffnung einkristallin dendritisch erstarrt. Bei jetzt folgendem Aufschmelzen von oben nach unten geschieht etwas wohl allgemein Bekanntes: Während des Aufschmelzens tendiert das in den interdendritischen Zwischenräumen stark angereichert in Zwangslösung gehaltene und

nunmehr aufgrund lokaler Übersättigung dort freiwerdende Argon dazu, zu Blasen zu agglomerieren und aufzusteigen. Durch geeignete Prozeßführung sollen diese Blasen an die Phasengrenze fixiert und als Gasreservoirs zur Hohlraumerzeugung genutzt werden.

#### Blasenbildung und -fixierung

Zu obengenanntem Zweck muß die Blasenentstehung zunächst genauer betrachtet werden. Auf den ersten Blick scheinen die Blasen während ihrer Entstehung aufzusteigen, und man würde dies so interpretieren, daß zusammen mit den abschmelzenden SCN-Molekülen auch die in übersättigter Weise gelösten Gasatome abdriften und sich dabei in der Nähe der Phasengrenze zu aufsteigenden und währenddessen weiterwachsenden Blasen ausscheiden. Bei genauerer Beobachtung, die sich durch zeitliche Dehnung, mikroskopische Beobachtung und langsames Aufschmelzen unterstützen läßt, sieht man, daß der Vorgang der Blasenbildung ein ganz anderer ist: Man erkennt, daß die Blasen zunächst als Mikroblasen auf der Phasengrenzfläche selbst entstehen und wachsen, dort also eine mittlere Verweilzeit besitzen. Hierbei ist auffällig, daß sie nicht in der Nähe noch anhaftender größerer Blasen entstehen; erst nachdem durch das Aufsteigen einer oder mehrerer großer Blasen ein größeres Gebiet blasenfrei geworden ist, entstehen und wachsen dort neue Blasen. Weiterhin fällt auf, daß die Anlagerungsfläche größerer Blasen ein Vielfaches von interdendritischen Maschen überspannt, obwohl man davon ausgehen muß, daß die anfänglich kleinen Anlagerungsflächen der Mikroblasen sich zunächst auf interdendritischen Zwischenräumen befinden.

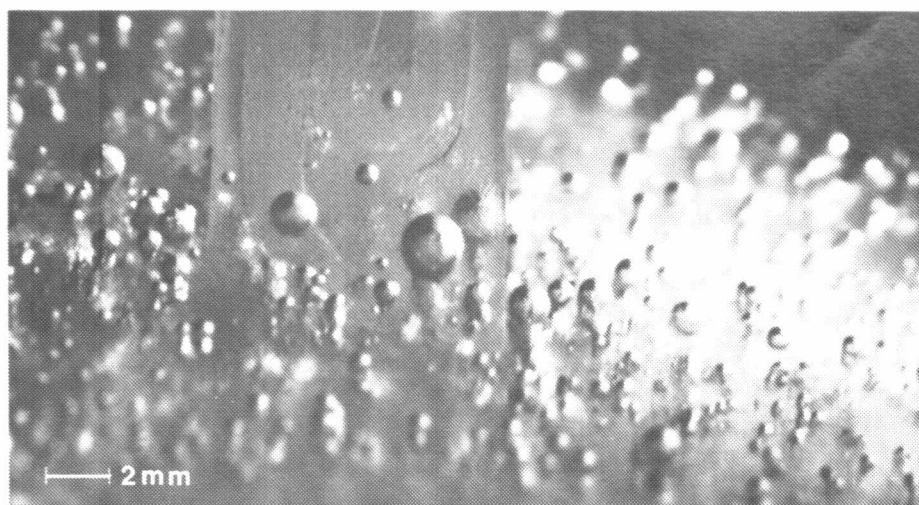
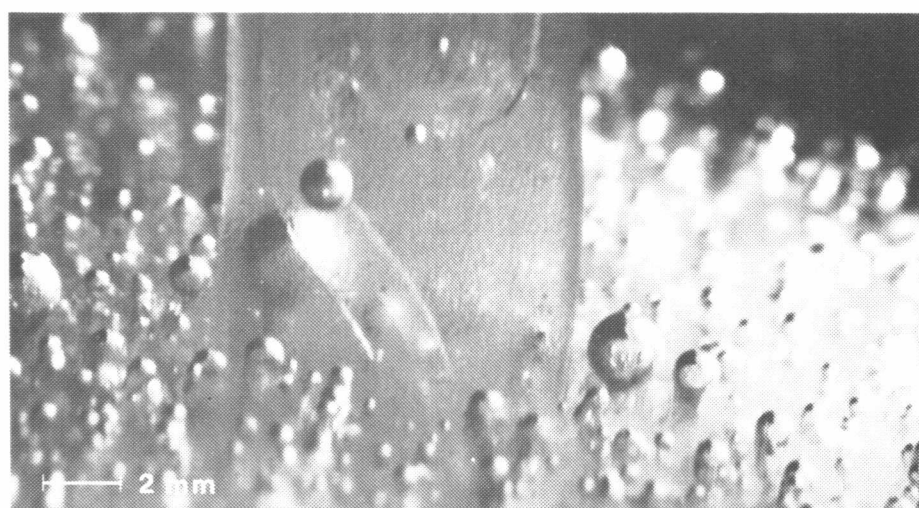
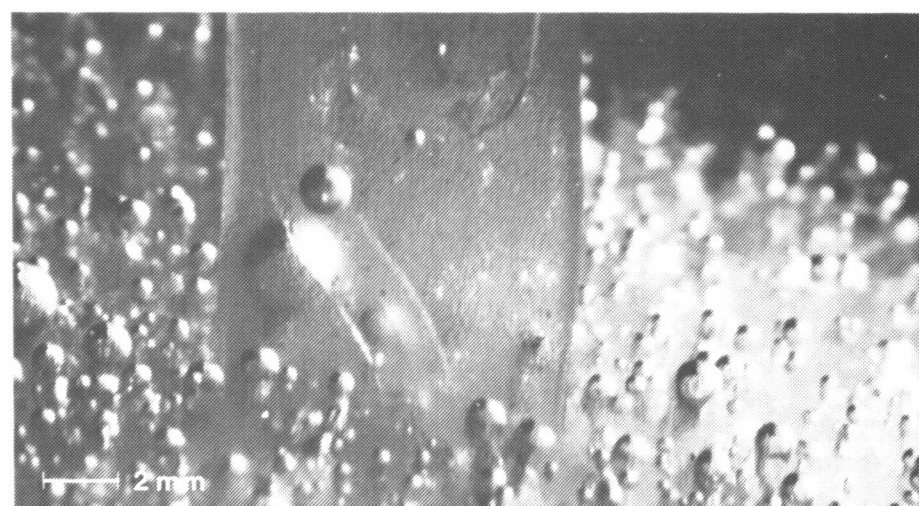
Das Geschilderte scheint in der folgenden Form gedeutet werden zu müssen: Die Gasatome, die zunächst in der interdendritischen festen Phase gebunden waren, und nun nicht wieder unmittelbar in der Schmelze in Lösung gehen, bleiben zunächst noch durch Grenzflächenkräfte und zurückgedrängt durch repulsive Kräfte des Lösungsdruckes aus der flüssigen Phase an die feste Phase angelagert und agglomerieren - beweglich durch Diffusivität auf der Oberfläche der festen Phase in angelagertem Zustand - unter Aufbringung der Blasenkeimbildungsenergie in Dendritenzwickeln zu Mikroblasen. Auf diese Weise entsteht die Blase bei "trockenem" - oder besser "halbtrockenem" - Ankerplatz, der für ihre Adhäsion zwingend



notwendig ist. Für das weitere Anwachsen muß bedacht werden, daß ihre Umgebung währenddessen blasenfrei bleibt. Das deutet darauf hin, daß die Blase nicht primär diffusiv durch die umgebende Schmelze genährt wird, vielmehr, daß aufschmelzende interdendritische Phase nicht nur der Blasenährstofflieferant ist, sondern daß das interdendritische Maschennetz auch ein Netz von diffusiven Argoneinzugskanälen hin zur- und über die Anlagerungsfläche darstellt, welche ebenfalls weiter abschmilzt und damit die Blase teils zusätzlich nährt und teils gefährdet. Letzteres trägt aber auch sicherlich dazu bei, daß sich die Blasenlagerungsfläche vergrößern kann, wobei angemerkt sei, daß die geringe Wärmeleitfähigkeit der Blase wegen des rasch ablaufenden Processes kaum zu Buche schlägt, ergänzend könnte man von einer vorherigen infinitesimalen Überhitzung der Anlagerungsfläche sprechen. Die Blase wächst solange an, bis die Auftriebskräfte über die s-g-l-Grenzflächenkräfte und Repulsionskräfte siegen. Während dieser Zeit besitzt sie also noch einen "trockenen" Ankerplatz; in dem Moment, in dem sie -auftriebsgezogen - erstmalig vollständig von der flüssigen Phase umspannt wird, steigt sie auf.

Man sollte nun annehmen, daß die Blasen stets bis zu gleicher Größe anwachsen, dies ist jedoch nicht der Fall. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen steigt die erzielbare Größe der Blasen mit abnehmender Aufschmelzgeschwindigkeit. Auf solche Weise haben die Blasen zwar bei begrenzter Diffusionsgeschwindigkeit der Gasatome auf der Grenzfläche eine längere Agglomerationszeit pro Volumeneinheit zur Verfügung, jedoch warum lösen sie sich erst bei größerem Volumen ab? Man muß annehmen, daß bei schnellerem Aufschmelzen die Qualität der Anlagerung entsprechend leidet, der forcierte Abschmelzprozeß läßt den "trockenen" Ankerplatz "feucht" werden; die unter der Blase in die flüssige Phase übergehenden SCN-Moleküle können nicht schnell genug durch die Gasatome der Blasen-grenzschicht hindurch wegdiffundieren in Nichtblasengebiet. Infolge dessen kann die flüssige Phase die Blase eher vollständig umspannen. Bei gleicher Aufschmelzgeschwindigkeit steigt die Größe der Blasen mit zunehmender mittlerer Gaskonzentration, also Gleichgewichtseinstellung der Schmelze bei höherem SCN-Argon-Druck als 760 Torr.

Eine geringere mittlere Gaskonzentration läßt sich nur teilweise durch


 $t_1 =$   
0 s

 $t_2 =$   
108 s

 $t_3 =$   
110 s

Bilder 5-31: In makroskopischen "Taschen" an unterer fester Phase anlagernd anwachsende Argonblasen in drei Zeitschritten: Zwischen  $t_1$  und  $t_2$  ist die Phasengrenze um 3,5mm zurückgeschmolzen, eine Relation zwischen den jeweiligen Blasenkoordinaten ist nicht mehr erkennbar. Zwischen  $t_2$  und  $t_3$  ist das Anwachsen einiger Blasen, das Aufgestiegensein der größten Blase im rechten Bildfeld von  $t_2$  sowie das Entstehen neuer kleiner Blasen erkennbar.

eine geringere Aufschmelzgeschwindigkeit ausgleichen. Die Blasen aus geringer angereicherter fester Phase brauchen pro Volumeneinheit eine längere Agglomerationszeit als ihre Schwestern aus stärker angereicherter fester Phase, wobei das Verhältnis von unter der Blase abschmelzenden SCN-Molekülen zu dort gleichzeitig mit freiwerdenden Gasatomen verschoben ist hin zu stärkerer Benetzung. Bei geringerer Aufschmelzgeschwindigkeit können die SCN-Moleküle zwar unter geringerem Stau benetzungsunschädlicher fortdiffundieren, andererseits steigt die volumenbezogene Agglomerationszeit weiter an. Anscheidend ist also neben der Stärke des Volumenstroms unter der Blase, wie im ersten Fall, und dessen SCN/Argon-Verhältnis, wie im zweiten bzw. dritten Fall, auch die Dauer seiner Einwirkung von Bedeutung.

Schließlich hängt die erreichbare Blasengröße vom dendritischen Gefüge ab. Je feiner das Gefüge - also je stärker zuvor die Unterkühlung war - desto größere Blasen werden bei sonst gleichen Versuchsbedingungen erzeugt. Bei höheren dendritischen Wachstumsgeschwindigkeiten ist die laterale Argonzwangslösung in der interdendritischen festen Phase größer; hinzu kommt, daß wohl primär die übersättigten interdendritischen "Gräben" als diffusive Einzugskanäle fungieren, deren feinmaschigeres Netz agglomerationswirksamer ist.

Unterbricht man nun den Aufschmelzvorgang und stellt durch Verminderung der Heizleistung Gleichgewicht der Phasengrenze durch Gleichgewicht zwischen Wärmezufuhr auf der Liquidusseite und Wärmeabfuhr auf der Solidusseite her, so gelingt es bei sorgfältiger Prozeßführung die in der Schlußphase entstehenden Blasen gleichsam an der Phasengrenze zu fixieren. Daß dies überhaupt gelingt, hängt sicherlich damit zusammen, daß die Dendritenzwickel neben ihrer Keimbildungsfunktion auch eine Art Taschenfunktion übernehmen. Anwachsene Blasen weiten die umgebenden weichen Dendritenspitzen außerdem vor dem weiteren Rückschmelzen zunächst zu makroskopischen Taschen auf, wie in der Bildreihe 5-31 gut zu erkennen ist; die Blasen erhalten so vorübergehend während der kritischen Abschmelzphase Grenzflächenspannungskomponenten entgegen der Auftriebskraft und eine große Anlagerungsfläche. Bei länger anhaltendem Gleichgewicht von einigen Stunden führt Temperung der grenzflächenanschließenden Schicht der festen Phase zu einem weiteren Anwachsen der

Blasen. Entgegen dem normalen Vorgang der Temperung erfolgt die diffusive Argon"entleerung" der interdendritischen Phase anscheinend nicht primär durch einen Konzentrationsausgleich mit der dendritischen Phase, sondern über ihre "Gräben" hin zu den Blasen. Dies wird verständlicher, wenn man bedenkt, daß für den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten gilt  $k_0 \ll 1$  und daß die angrenzende Schmelze gesättigt ist.

Bei extrem langer Gleichgewichtsdauer von einigen Tagen scheinen besonders kleine Blasen zugunsten der größeren unter Äquidistanzierungstendenz zu verschwinden. Erklärt werden kann dies durch diffusiven Stofftransport über die umgebende Schmelze aufgrund des geringeren Krümmungsdruckes der größeren Blasen (Ostwald-Reifung in angelagertem Zustand); zum einen besteht - solange es nicht um eine Nahrung aus der "festen" Phase heraus geht - kein Anlaß für eine Bevorzugung eines grenzflächen- oder "kanal"diffusiven Ausgleichs, zum anderen ist die "feste" Phase an der Phasengrenze inzwischen auch als homogen und fest anzusehen. Diesem Vorgang entgegen wirken in speziell diesem Fall die höheren Auftriebskräfte der größeren Blasen, die damit auch stärker verformend und die mittlere Krümmung hinaufsetzend wirken. Möglicherweise hierdurch bedingt scheint es unter den verbliebenen größeren Blasen auch eine gewisse Egalisierungstendenz zu geben. Besonders auffällig wird dies bei erneuter, längerer gleichgewichtsnaher Zunahme der festen Phase, siehe später und Bild 5-33.

Unseres Wissens ist dies der erste Fall einer beobachteten Ostwald-Reifung von Blasen in an die feste Phase angelagertem Zustand und - was für die Anlagerung der Blasen trotz des herrschenden Auftriebes und damit den Prozeß der Erzeugung von Hohlraumstrukturen das Entscheidende ist - der erste Fall einer Speisung und Erzeugung von anlagernden Blasen aus der sich unterhalb der flüssigen Phase befindlichen aufschmelzenden festen Phase heraus. Eingehende Beschreibungen über den Normalfall, nämlich das Verhalten von Teilchen oder Blasen in der Schmelze in Wechselwirkung mit der Erstarrungsfront finden sich u.a. bei Pötschke 1979 u. 80, Langbein 1980 u. 81 und Fischmeister 1983 u. 84.

Ebenso erstaunlich, wie daß es gelingt, die Blasen langfristig an der Phasengrenze zu fixieren, ist auch ihre relativ feste Haftung; nachdem

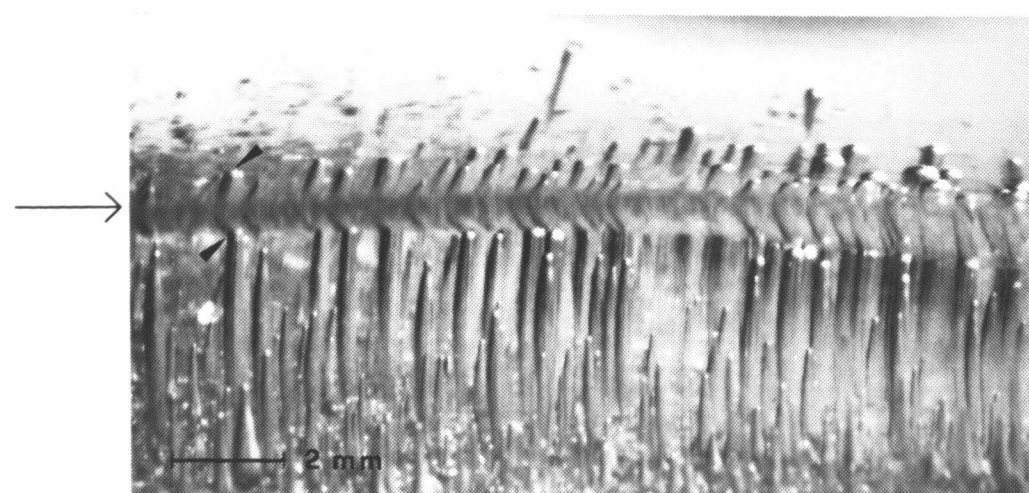
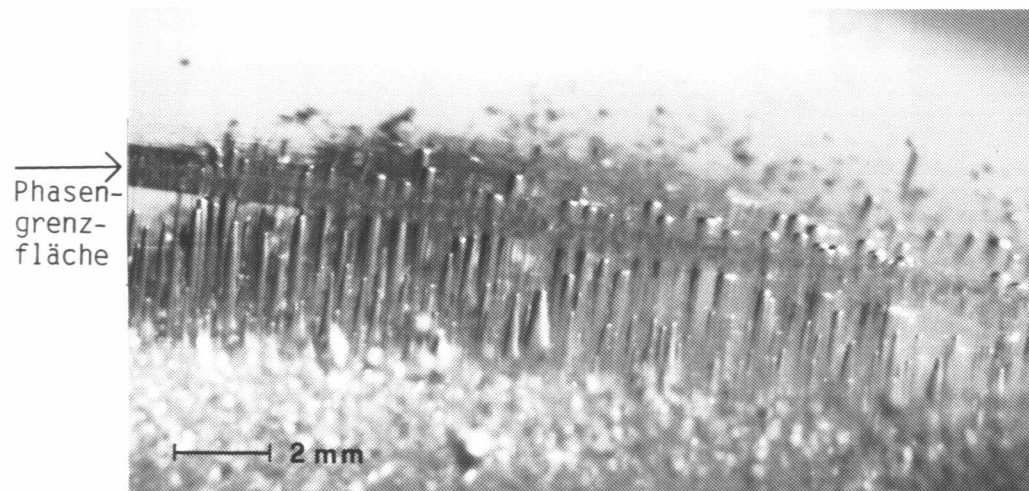
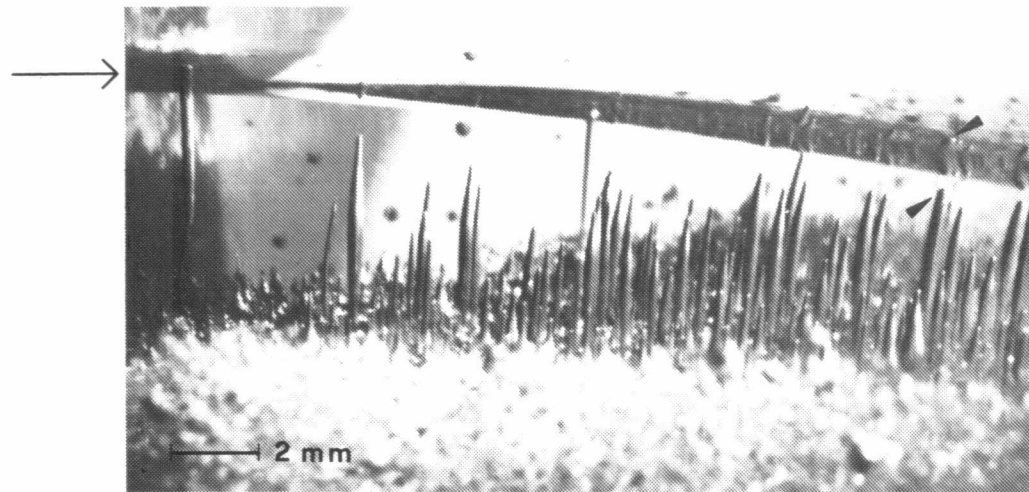
solche kritischer Größe bereits in der Anfangsphase aufgestiegen waren, sind die Verbleibenden in der Regel äußerst stabil gegenüber Erschütterungen. Auch angelegter leichter Unterdruck führt gewöhnlich zunächst zu erkennbarer Volumenvergrößerung vor dem Abheben.

Wie ist das langfristige Verbleiben der Blasen zu erklären? Diffusiver Konzentrationsausgleich müßte insbesondere bei der guten Argonlöslichkeit zu einem Abbau der Blasen führen. Betrachtet man den Prozeß genauer, sieht man, daß gar kein Widerspruch hierzu besteht. Das Geheimnis liegt in der stabilen Temperaturschichtung, verbunden mit dem Argonlösungsdruck aus der Schmelze. Es sei davon ausgegangen, daß die mittlere Argonkonzentration in der unterkühlten Schmelze bei Einleitung des dendritischen Wachstums in etwa gleich ist derjenigen der dendritischen festen Phase. Dann ist die Schmelze bei rückschmelzender Front und permanent aufsteigenden Blasen in der Nähe der Front primär nicht mehr im Konzentrationsgleichgewicht wie im unterkühlten Ausgangsstadium, sondern besitzt wegen der ansteigenden Temperatur und der entweichenden Blasen eine geringere relative mittlere Argonkonzentration. Dies ist also der konzentrierte Entstehungsstand auch der anlagernd verbleibenden Blasen bei sorgfältig stoppendem Prozeß, untermauert durch das Zahlenverhältnis der Argondiffusivität  $D_{Ar} = 8,80 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  zur thermischen Diffusivität  $D_{Th} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  von  $D_{Ar}/D_{Th} = 7,58 \cdot 10^{-3}$ . Mit zunehmender Verweilzeit bildet sich auch zunehmender, temperaturbezogener Konzentrationsausgleich in der Schmelze aus, der mit zunehmendem Argondiffusionsdruck die Blasenbeharrung derweil unterstützt und auch möglicherweise zu ihrer Vergrößerung in der Temperungsphase beiträgt.

Im stationären Endzustand ist es also gerade der Argondiffusionsdruck aus der Schmelze, der die Blasen am kältesten Ort der Schmelze - nämlich der Phasengrenze - als Ausscheidungen im Gleichgewicht mit ihrer gesättigten Umgebung aufrechterhält. Aber daß sie dort entstehen und trotz Auftrieb dort fest anlagern, resultiert ausschließlich aus dem geschilderten Entstehungsprozeß aus der abschmelzenden festen Phase heraus.

Nun zur Bildung von Hohlraumstrukturen:

Wir gehen aus von einer stationären Phasengrenze mit einem Teppich von



Bildreihe 5-32: Eine Auswahl argonblasengezogener Kanäle in polykristallinem Material; photographiert dergestalt, daß teilweise dieselben ziehenden Blasenköpfe sowohl durch die feste Phase als auch durch die darüberliegende flüssige Phase betrachtet werden können, siehe z.B. die durch Pfeile gekennzeichneten.

angelagerten, durchschnittlich einige  $\text{mm}^3$  großen Argonblasen. Wird nun durch eine Erhöhung der Wärmeabfuhr Erstarrung an der Phasengrenze eingeleitet, so gelingt bei geschickter Prozessführung Verblüffendes und unseres Wissens bislang Unbeobachtetes:

1. Bei Erstarrungsgeschwindigkeiten von 0,05 bis 0,15 mm/min werden die Gasblasen weder vor der Erstarrungsfront hergeschoben, noch werden sie einfach eingelagert oder steigen auf. Sie hinterlassen vielmehr Argonkanäle - deren Durchmesser in 1. Näherung den ursprünglichen Anlagerungsflächen entsprechen, wobei sie sich mit zunehmender Kanallänge verzehren; einen "Wald" solcher Kanäle in polykristallinem Material zeigt Bildreihe 5-32.

2. Man sollte annehmen, daß diese Kanäle entsprechend der Auftriebstendenz senkrecht nach oben zeigen, dies ist jedoch keineswegs der Fall. Die Kanäle liegen stets senkrecht zur Phasengrenze, selbst wenn die Phasengrenze - wie beobachtet - um  $30^\circ$  gegenüber der Horizontalen geneigt ist. Wird die Phasengrenze während der Erstarrung nicht geradlinig parallel verschoben, sondern folgt durch entsprechende Prozeßführung ungeradlinigen Kurven, so stehen die Kanäle ebenfalls stets senkrecht auf den momentanen Phasengrenzen, d.h. die Kanäle bilden die Kurvenschar der Flächennormalen; auf diese Weise - siehe später - lassen sich die Kanäle zwiebel- oder blütenartig zusammenführen.

3. Handelt es sich bei der ursprünglichen dendritischen Erstarrung um einkristallin dendritisches Gefüge und induziert man hieraus nach dem Rückschmelzen bei erneuter Erstarrung und dendritische einkristalline feste Phase, so richten die Kanäle sich nicht ausschließlich nach der Phasengrenze, sondern mitteln zwischen der Senkrechten der Phasengrenze und der der Senkrechten nächstgelegenen kristallographischen Vorzugsrichtung, also ähnlich dem Wachstumsverhalten von Dendriten, wenn Temperaturgradient und kristallographische Vorzugsrichtung nicht identisch sind.

4. Möchte man die Kanäle beenden, ohne daß die Blasen verbraucht sind, so lassen sich die bei Erreichen der erwünschten Kanallänge noch vorhandenen Restblasen durch kurzzeitige impulsartige Temperaturerhöhung der

Schmelze "abschneiden", sie steigen auf und hinterlassen lediglich den Kanal gewünschter Länge. Danach erstarrt die Substanz nunmehr auch oberhalb der Kanäle massiv weiter.

5. Der Kanaldurchmesser läßt sich von 0,1 bis 1,0 mm während des Wachstums variieren: Verringerung des angelegten Temperaturgradienten bewirkt Vergrößerung des Kanaldurchmessers und umgekehrt.

Nun zu den Erläuterungen:

Zu 1.: Wie verblüffend die Kanalbildung auf den ersten Blick auch ist, bei näherer Überlegung erscheint sie völlig plausibel: Da es sich bei der Anlagerungsfläche der Blase um einen echten s-g,v-Phasenübergang handelt, ist naturgemäß bei weiterer Erstarrung die Materialanlagerung aus der Argon-SCN-Dampf-Phase verschwindend gering gegenüber der Anlagerung aus der flüssigen Phase. Bei zunehmender Solidusphase kann die Liquidusphase um die Blase herum bis zum Rand der eigentlichen Anlagerungsfläche nachfließen. Mit zunehmender s-Phase wird also auf diese Weise der Kanal geformt. Da die Blase aufgrund der Oberflächenkräfte ihre annähernd runde Form beibehält, ihre Anlagerungsfläche klein gegenüber ihrem Durchmesser und ihr Volumen sehr groß gegenüber dem eines Kanals vergleichbarer Länge ist, behält der Kanal über - im Verhältnis zur Blase - lange Strecken seinen ursprünglichen Durchmesser.

Zu 2.: Hierbei sollte man zunächst bedenken, daß die Blasen ja im stationären Fall einer um  $30^\circ$  geneigten Phasengrenze nicht aufsteigen, weder direkt noch indem sie z. B. über die Phasengrenze aufwärts "hinaufrollen", sondern die Grenzflächenkräfte sie an ihren Anlagerungsflächen festhalten lassen, auch wenn sie sich in Auftriebsrichtung leicht verformen. Folgen nun die Kanäle wie die momentanen Flächennormalen ungeraden Kurvenformen oder z. B. einer geneigten Geradenschar - also momentane Kanalachse stets senkrecht auf momentaner lokaler Erstarrungsfront - so läßt sich dies mit der stetigen Aufrechterhaltung der primär eingestellten minimalen Anlagerungsfläche bzw. der minimalen flächenspezifischen Anlagerungsberandung begründen: Würde die Kanalachse von der Senkrechten abweichen, würde der Kanalquerschnitt bzw. seine spez. Berandung in der Phasengrenze - Analoges gilt für die Blasen-



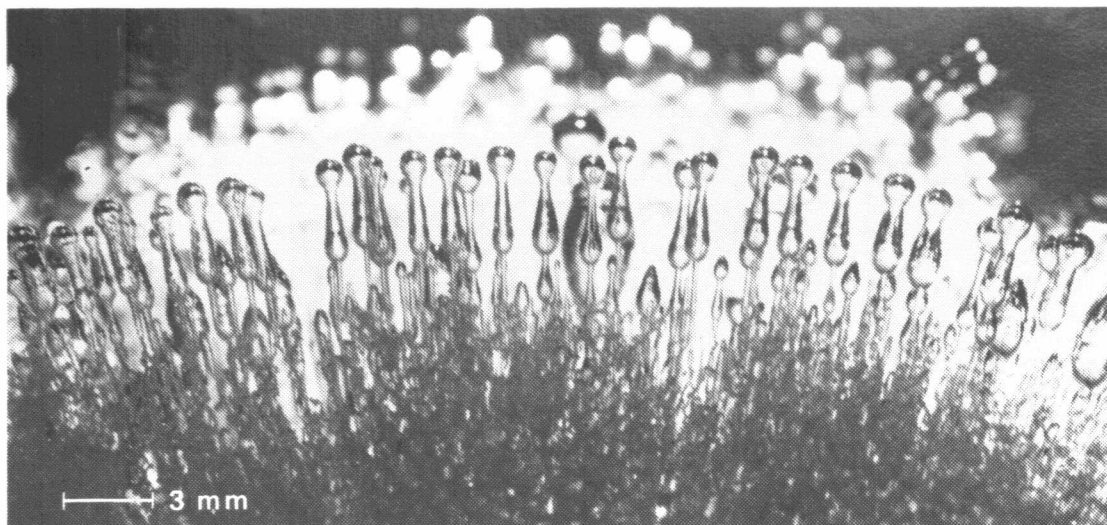


Bild 5-33 zeigt Argonkanäle senkrecht auf von unten nach oben fortschreitender ellipsoider Erstarrungsfront.

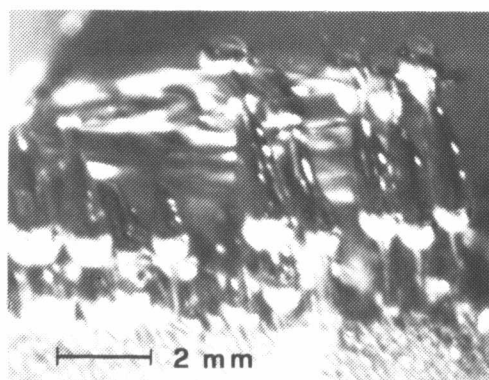
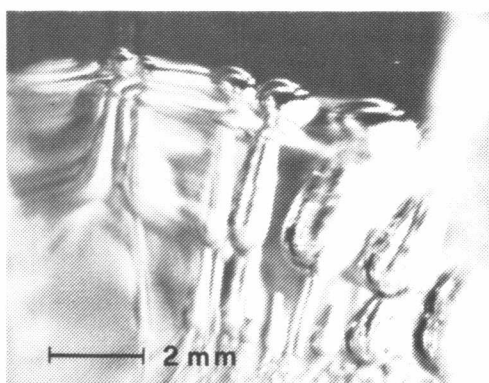
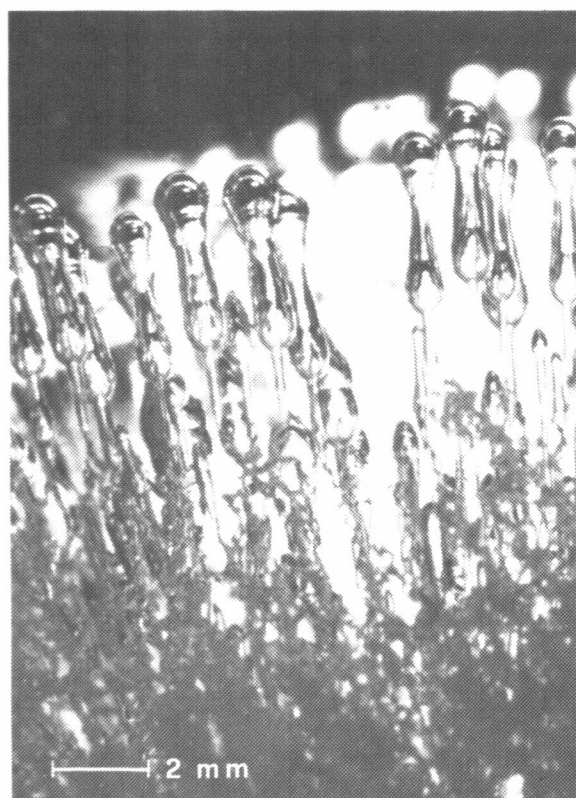


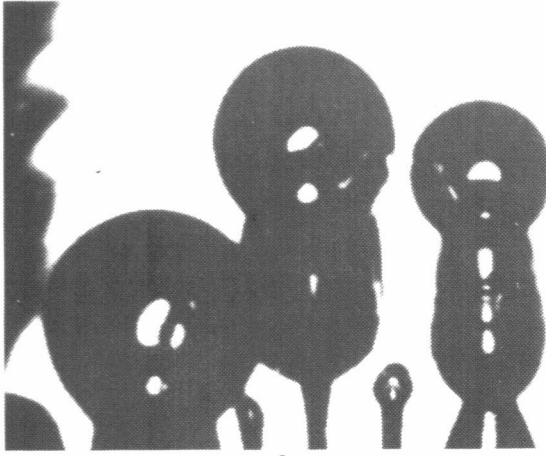
Bild 5-34: Aufweitende Anlagerungsringe in den obersten Kanalbereichen unterhalb der ziehenden Blasköpfe.

Bildreihe 5-35 verdeutlicht anhand der oberen Kanalbereiche die Strukturierung durch  $\langle 100 \rangle$ -Grenzflächenanisotropiekomponenten. Die kanalbildenden Blasköpfe werden rechts oben durch die flüssige - darunter durch die feste Phase gesehen.

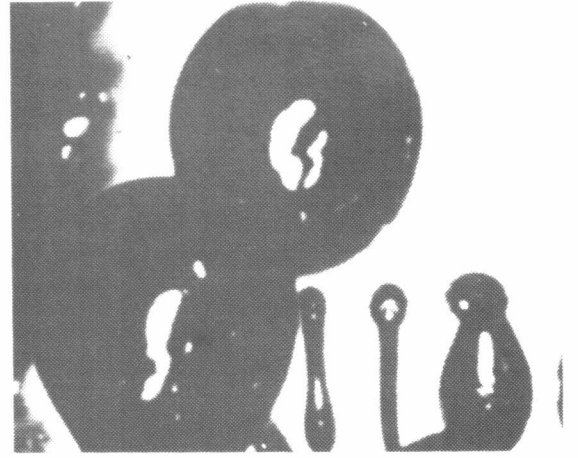
anlagerungsfläche - zunehmen oder sich - unter Aufrechterhaltung der Werte - zumindest verschieben. In beiden Fällen müßte jedoch die Gasphase unter Verdrängung der die feste Phase benetzenden flüssigen Phase ihrerseits feste Phase "benetzen"; dem wirken jedoch blasenform- und anlagerungsflächen- bzw. berandungserhaltende Grenzflächenkräfte entgegen.

Zu 3.: Das bereits Geschilderte sei weiter differenziert: Beim Kanalwachstum erfolgt die Mittelung unter starker Dominanz der Phasengrenze - kristallographische Anisotropiekräfte haben nur geringen, jedoch erkennbaren richtungsbildenden Einfluß, siehe Bild 5-33. Beim dendritischen Kristallwachstum ist es - solange keine räumlichen Behinderungen hinzukommen - umgekehrt; hier dominieren die Anisotropiekräfte extrem stark in der Ausrichtung der dendritischen Hauptstämme und ihrer Seitenäste, auch wenn die reine Massenzunahme der Solidusphase fast ausschließlich dem angelegten Temperaturgradienten folgt.

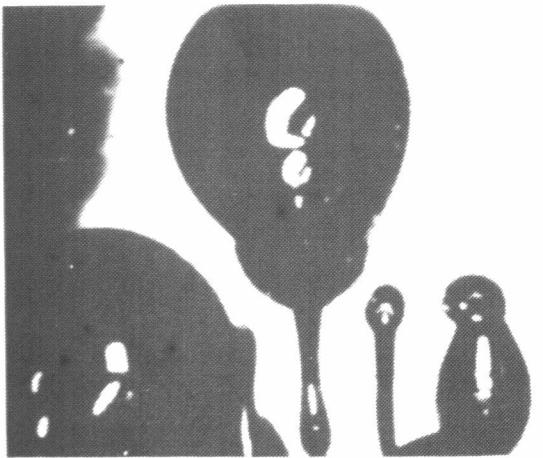
Die Erklärung ist einfach: Wir postulierten aufgrund früherer Ergebnisse, Lappe 1980,  $\Delta T$ -abhängige Grenzflächen- und Anisotropiekräfte, Lappe 1984; dies wurde in unseren jüngsten Versuchen mit ReinstSCN sowie in Versuchen von Bilgram 1988 mit Krypton als Modellsubstanz in eindrucksvoller Weise bestätigt. So wachsen bei kleinsten Unterkühlungen Dendriten gleichsam als Einzelzellen ohne Nachbarn mit tropfenförmigem Spitzenbereich - haben also keine Philipsschraubenzieherform des Hauptstammes und keinen Ansatz zur Seitenarmverästelung -, mit zunehmender Unterkühlung entsteht zunächst zunehmend die Rippung des Hauptstammes und dann gibt es einen raschen Umschwung hin zu der bekannten Struktur. Die hier gefundene  $\Delta T$ -Abhängigkeit der Anisotropiekräfte ist also konsistent mit der bei der Einstellung der Kanalrichtung gefundenen. Bild 5-33 zeigt schärfentiefebedingt einen senkrecht zur Aufnahme richtungsscheibenförmigen Ausschnitt aus einem ganzen "Wald" - im Vordergrund unscharf zu erkennen - von Kanälen, die im oberen Bereich tulpenförmig aufgeweitet sind. Der dortige Schnitt durch die Phasengrenze hat experimentell bedingt die Form des oberen Teils einer liegenden Ellipse. Dennoch erkennt man, daß die Kanäle nicht völlig der hierzu gehörenden Schar von Flächennormalen (hier Senkrechten auf dem Ellipsenrand) fol-



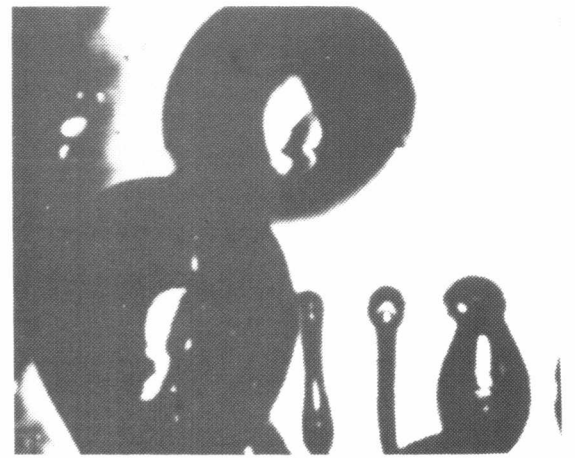
a



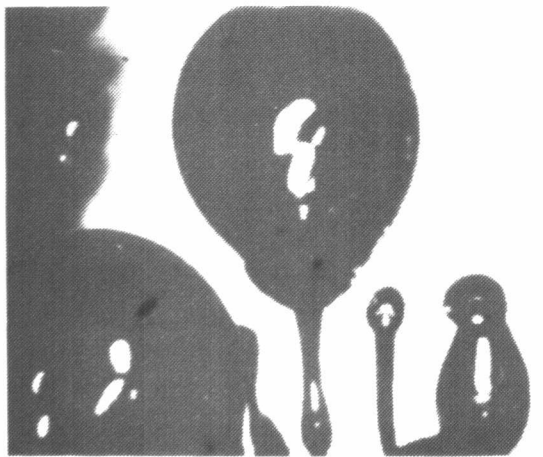
f



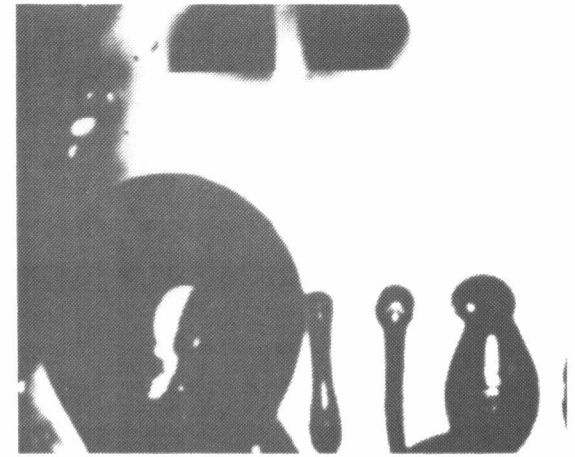
b



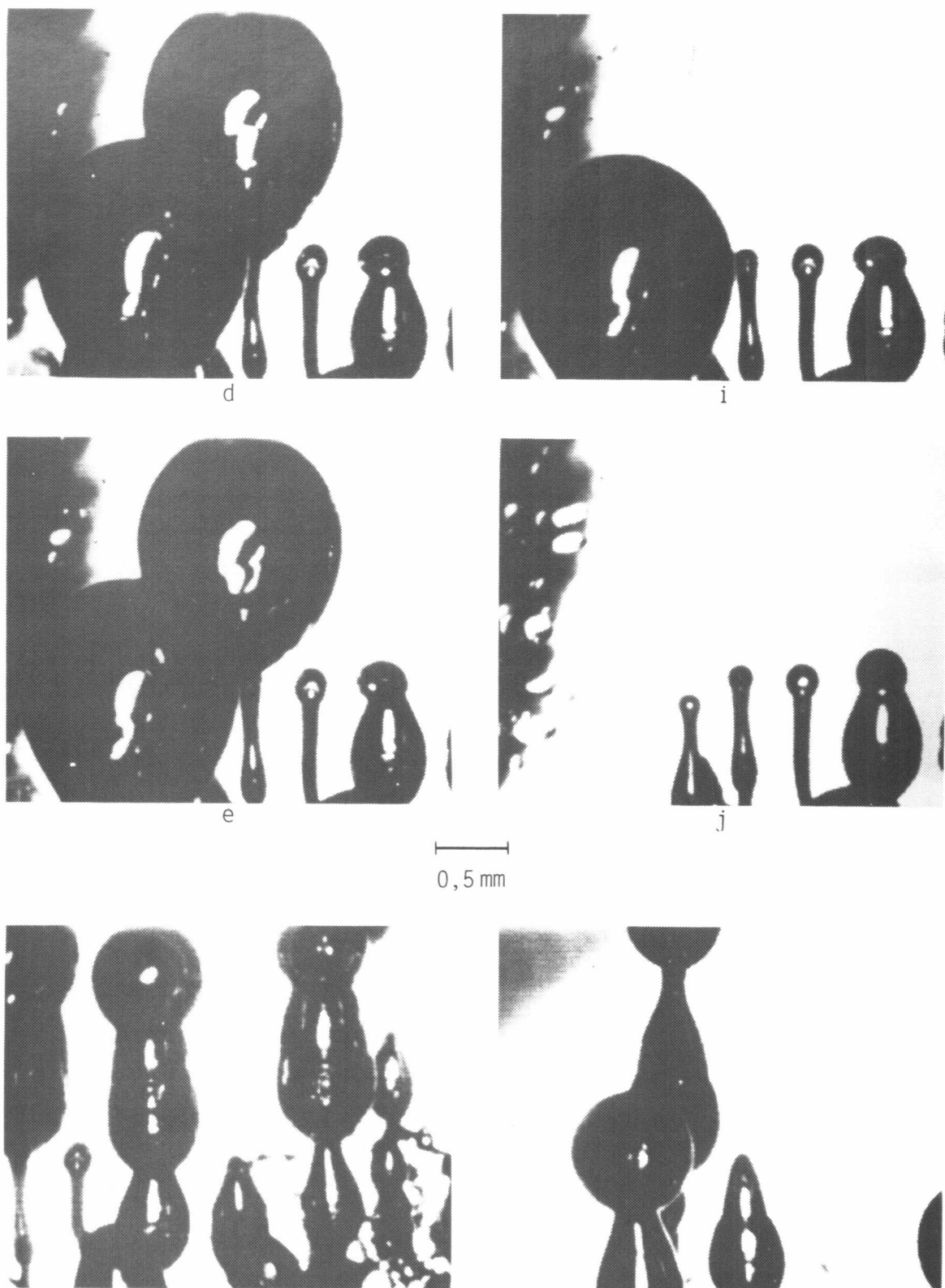
g



c



h



Bildreihe 5-36: Abschmelzprozeß (a-j) von kanalbildenden Argonblasen. Ergänzend links unten drehteilähnliche Formenvielfalt, rechts auftriebsverstärkte Birnenform, wie sie Langbein und Roth 1986 für nicht kanalbildende Blaseneinlagerung unter Schwerelosigkeit beschreiben.

gen, sondern sich in drei leicht verkippte Bereiche gliedern, was der Verkipfung von drei großen einkristallinen dendritischen Bereichen des Untergrundes zueinander entspricht.

Zu 4.: Der Abschmelzprozeß der Restblasen wurde stark vergrößert gefilmt, siehe Bildreihe 5-36; es zeigte sich folgender Wirkungsmechanismus: Die Oberflächenschicht der festen Phase wird infinitesimal rückgeschmolzen; hierbei kommt es auch zum Erweichen einer dünnen darunter liegenden Grenzschicht. Dies ist an Morphologieveränderungen des Blasenansatzes und des obersten Kanalbereiches deutlich sichtbar. Plötzlich reißt die Blase ab und die erweichte "feste" Phase bzw. die darüberliegende flüssige Phase schließen den Kanal, ohne daß es zu einem Einbruch von Schmelze kommt. Letzteres hat wohl mehrere Ursachen: Einmal ein Mitwirken der erweichten - aber noch nicht flüssigen - Phase, zum anderen die Grenzflächenspannung der flüssigen Phase in Verbindung mit den kleinen Kanaldurchmessern von durchschnittlich einigen Zehnteln bis zu einem Millimeter.

Zu 5.: Die Variation des Kanaldurchmessers mithilfe des angelegten Temperaturgradienten bzw. der Erstarrungsgeschwindigkeit läßt sich einfach mit der Verweildauer der bis zum Rand der Anlagerungsfläche nachfließenden flüssigen Phase in der Nähe der "kalten" Phasengrenze bis zu ihrer Erstarrung erklären. Längeres Verweilen bedeutet längeres "Vorkühlen" und damit Ausdehnen der Vorordnungsphase, Bilgram 1988, deren Vorordnung hier nicht nur im Sinne einer Abnahme der Dichtefluktuationen durch die feste Phase mit ihrem Temperaturgradienten auf der Phasengrenze gesteuert wird, sondern auch formbildend durch die Blasenoberfläche. In den Bildern 5-33 und 5-34 ist deutlich zu erkennen, wie nach einem langen dünnen Kanalhals - leider sind nur jeweils die oberen Enden zu sehen - und einigen Tulpenblütenform bildenden Durchmesservariationen, das dünne Ende der Tulpenblüte zunächst in einer Folge von zunehmend größer werdenden Anlagerungsringen, also einer Folge aufweitender Erstarrungsschichtung, aufgeweitet wurde und dann im obersten grenzflächennahen Bereich bei minimalen Temperaturgradienten in etwa die untere Restblasenhälfte durch die feste Phase nachgebildet wurde. Ebenso deutlich ist die Durchmesserungsverjüngung etwa in der Mitte der "Tulpen-

blüten", also vor den ersten aufweitenden Anlagerungsringen. Erklärung: Zu schnell nachlaufende Schmelze wirkt nicht formerhaltend, sondern drückt - vorordnungsminimiert - formmindernd nach.

Die Punkte 1.-5. zeigen bereits die technische Anwendbarkeit und Bedeutung zur kern- und stützhautfreien Erzeugung von Hohlraumstrukturen in Gußwerkstoffen auf. So lassen sich z. B. drehteilähnliche Hohlräume zur Gewichtserleichterung, Kühlung, usw. direkt beim Guß materialschonend in ein Werkstück, z. B. eine Turbinenschaufel hineinstrukturieren. Da die Kanäle der eingestellten gerichteten Erstarrung des Gußstückes folgen, ist die Relation Festigkeit/Masse im Verhältnis zu anderen Methoden der Hohlraumerzeugung bzw. hiermit erzielter Materialeinsparung in der Regel optimal. Als besonderer Vorteil erscheint auch, daß sich die Hohlräume bei unversehrter Oberfläche, also ohne Bearbeitung oder festigkeits- und funktionsmindernden Zugang durch die Oberfläche des Gußstückes erzeugen lassen. Es besteht ein Konzept, durch geeignete Prozeßführung in Grenzen auch eine Verbindung der Kanäle untereinander während des Erstarrungsprozesses durchzuführen.

Die  $\mu g$ -Relevanz liegt auf der Hand: Da die Größe der Blasen und damit der Hohlräume auftriebs- also  $g$ -begrenzt ist, würden sich unter  $\mu g$ -Bedingungen entsprechend große Blasen und Kanäle, sowie größere drehteilähnliche Hohlraumstrukturen ohne Kern und Stützhaut züchten lassen. Auch ist es denkbar, unter  $\mu g$ -Bedingungen und unter Ausnutzung der Grenzflächenspannungsdifferenz Formmaterial-Schmelze/Formmaterial-Gas rein schalenförmige Werkstücke entsprechend dem Rotationsschleuderguß jedoch unter gerichteter Erstarrung und damit verbesserter Struktur zu "gießen".

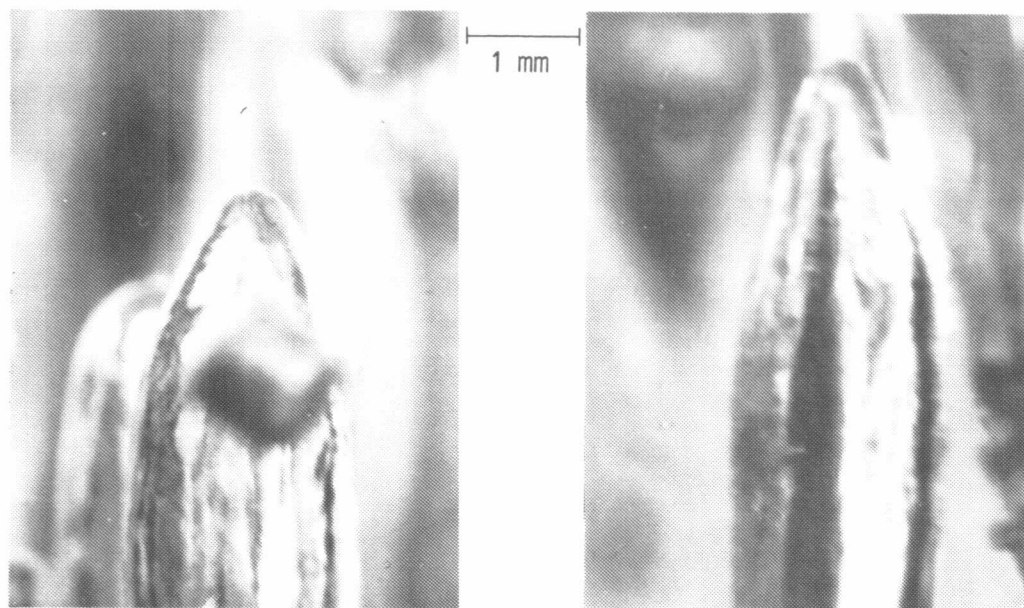
#### Zur Frage der Anisotropiedominanz

Kanäle in einkristallinem Material zeigen bei makroskopischer Rundheit mikroskopisch deutliche Längseinkerbungen ihrer Wände nach innen hin, und zwar in den zu ihrer Achse senkrechten Komponenten der  $\langle 100 \rangle$ -Materialorientierungen. Wenn man einen Dendriten ohne Seitenäste als formähnlich zu einem Philips- oder Kreuzschlitzschraubenzieher bezeichnet, so bilden die Kanäle also näherungsweise das Inverse hierzu. Die Längsriffelung ist durchmesserunabhängig, sie zeigt sich in gleicher Orien-

tierung ebenso an den langen, dünnen Kanal"hälsen", wie an den "Tulpenblüten", wo sie dem Aussehen nach dem Zusammentreffen von Blütenblättern entspricht. Ergänzend zu den Bildern 5-33 und 5-34 wird dies besonders deutlich in der Bildreihe 5-35; aufgrund des dortigen anderen Blickwinkels und der höheren Vergrößerung ist man geneigt, diese Gebilde eher als gerstenkornförmig zu bezeichnen.

Die rundende Oberflächenspannung der treibenden Blasen des Kanalwachstums übt eine ebenfalls rundende Kraft auf deren Anlagerungsflächen zu Beginn des Kanalwachstums, bzw. auf deren Anlagerungsringe an den bereits bestehenden Kanalhälsen im Falle stationären Wachstums aus. Letzteres vorausgesetzt, bedeutet die markante Riffelung eine starke lokale Auslenkung entgegen den rundenden Kräften. Die Zunahme der festen Phase erfolgt parallel zur Kanalachse, d.h., die Kinetik der l-s-Anlagerung besitzt auf der Grenzfläche des Kanals keine hierzu senkrechte Komponente aus der Richtung der Gasphase. Daraus folgt, die Auslenkung kann in diesem Falle nicht kinetisch bedingt sein, sie muß in einer Anisotropie der s-g,v-Grenzflächenenergie begründet sein.

Wir sind auch der Frage nachgegangen, ob sichergestellt werden könne, daß die Musterbildung nicht durch Anlagerung aus der Gasphase heraus entsteht und dann eher einen kinetischen Einfluß widerspiegelt. Dies kann sichergestellt werden, und zwar aus zwei Gründen: Die Musterbildung erscheint sofort, also gleichzeitig mit dem Wachstum der Kanäle bzw. Lunker - siehe später -, die Gasphase hat keine Zeit, Ablagerungen in diesem doch erheblichen Umfange auszubilden. Mikroskopisch können Musterbildungen aus erstarrender flüssiger Phase von solchen aus Ablagerungen aus der Gasphase unterschieden werden; erstere bildet "glatte", klare, "durchsichtige", also glasartige Oberflächen aus, letztere hingegen "rauhe", weiße, schneeähnliche Oberflächen, wobei "rauh" hier nicht in grenzflächentheoretischem Sinne gemeint ist. Die Muster unserer Kanäle bzw. Lunker sind klar. Hielten wir Kanäle mit ziehenden Blasen tagelang im Solidus-Liquidus-Gleichgewicht, währenddessen der obere Blasenkopf also ständig von flüssiger Schmelze umgeben war, haben wir zusätzlich nachträgliche, schneeähnliche Ablagerungen anderer Art, primär im Bodenbereich von oberen kugeligen Aufweitungen, aus der Gasphase heraus beobachtet.



Bildreihe 5-37 zeigt die grenzflächenanisotropiebedingte Strukturierung von Lunkerkanälen in einkristallinem Material, gesehen aus  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -Richtung.

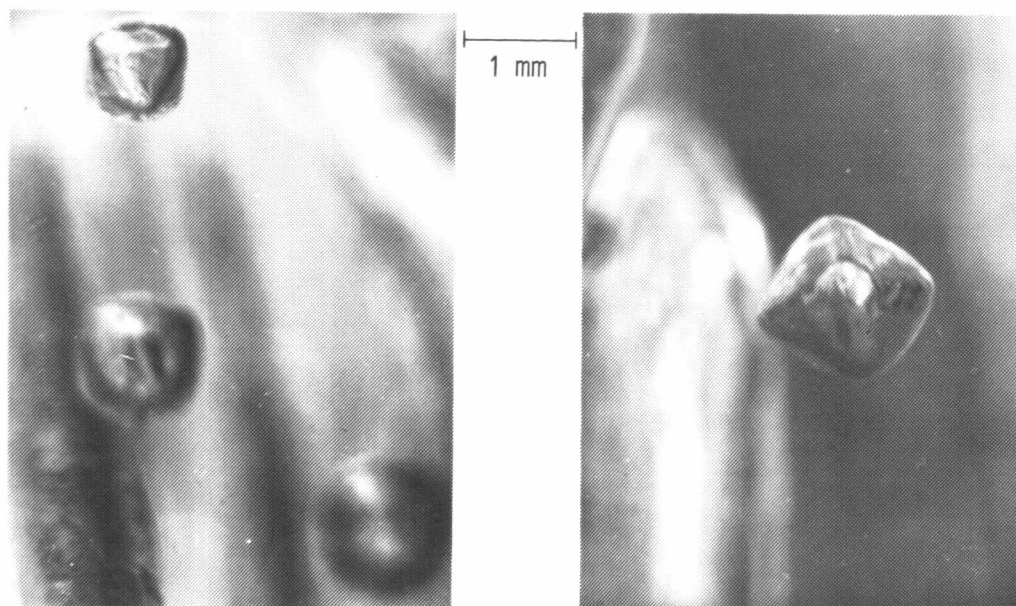


Bild 5-38 zeigt oben Facettenflächen kleiner Lunker, darunter deren beginnendes Einfallen zur Form rechts.

Bild 5-39: Späteres Stadium als Bild 5-18 Mitte mit bereits ausgeprägterem Übergang zur Form oben.



Sicherlich kann hieraus nicht zwangsläufig auf die Dominanz der Anisotropie der s-l-Grenzflächenenergie im Falle des SCN-Dendritenwachstums geschlossen werden, aber der Schluß liegt sehr nahe. Wir glauben daher, daß zumindest die dendritische Rippenbildung - also das inverse Formanalogon zu den Hohlräumen - primär durch eine Anisotropie der s-l-Grenzflächenenergie bedingt ist. Auch erscheint es notwendig, in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, daß die Seitenäste keineswegs nur eine laterale Ausstülpung der Hauptstammrippen bilden, sondern daß sie an ihrer Basis jeweils eine Rippung auf einer Hauptstammrippe darstellen und daß diese iterative Rippung - wie schon unter Zu 3. beschrieben -  $\Delta T$ -abhängig ist.

Es liegt auf der Hand, daß eine grenzflächenanisotropiegeschaffene Tendenz zur Rippenbildung diffusiv bzw. anlagerungskinetisch bevorzugt ist und verstärkt wird, ohne daß es einer echten Anisotropie der Anlagerungskinetik bedarf. Weiterhin folgt aber, da dieser Bevorzugung ja in der dendritischen Formbildung nicht grenzenlos stattgegeben wird, daß die Anisotropie der Grenzflächenenergie nicht nur formbildend im Sinne von die Tendenz vorgebend wirkt, sondern auch formbildend im Sinne von formbeharrend unter dem Aspekt der in die anisotrope Konfiguration rücktreibenden Grenzflächenenergie. Eine gewisse Unterstützung findet diese Ansicht durch Experimente des Kanalwachstums unter verschwindend geringen gegenlenkenden Kräften:

So erzeugten wir bei einkristalliner Erstarrung ohne Gasblasen und unterhalb des SCN-Eigendampfdruckes gerichtete Lunker mit größerem mittleren Durchmesser von 3-5 mm, deren Wandung eine völlig analoge, jedoch deutlich intensivere Riffelung aufweist, siehe Bildreihe 5-37. Da man in diesem Falle nicht von rundenden Grenzflächenkräften einer Gasblase ausgehen kann, sondern im Lunker maximal den sehr niedrigen Eigendampfdruck von ca.  $10^{-4}$  Torr annehmen muß, ist die Oberflächengestaltung des Lunkers in erster Linie als Strukturbildung der erstarrenden festen Phase unter s-v-Grenzflächenbildung zu verstehen, verbunden mit höherer Grenzflächenentropie und Oberflächenbeweglichkeit. Da einer grenzflächenanisotropiebedingten Strukturbildung hier sozusagen freie Hand gelassen wird und es dennoch nicht zu völlig hypertrophierter Strukturbildung kommt, unterstützt dies unsere Hypothese der ebenfalls grenzflächenenergie- und -anisotropiebedingten Formbeharrung.

## 6. Literaturverzeichnis

- G.A. Alfintsev, G.P. Chemerinsky, O.P. Fedorov, 1980: The kinetics of crystal growth of succinonitrile and cyclohexanol from the melt, *Kristall und Technik*, Vol. 15.
- A. Barbieri, D.C. Hong and J.S. Langer, 1987: Velocity selection in the symmetric model of dendritic crystal growth, *Phys. Rev. A*, Vol. 35.
- W. Beckmann, A. Bierfreund und R. Lacmann, 1983: Growth rates and habits of ice crystal growth from the vapour phase on different substrate materials, *ICCG Abstracts*.
- M. Ben Amar and B. Moussallam, 1986: Numerical results on two-dimensional dendritic solidification, *Ecole Normale Superieure preprint*.
- M. Ben Amar and Y. Pomeau, 1986: Theory of dendritic growth in a weakly undercooled melt, *Ecole Normale Superieure preprint*.
- E. Ben-Jacob, N. Goldenfeld, J.S. Langer and G. Schön, 1984: Boundary-layer model of pattern formation in solidification, *Phys. Rev. A*, Vol. 29.
- E. Ben-Jacob, N. Goldenfeld, B.G. Kotliar and J.S. Langer, 1984: Pattern selection in dendritic solidification, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 53.
- E. Ben-Jacob, R. Godbey, N. Goldenfeld, J. Koplik, H. Levine, T. Mueller, L.M. Sander, 1985: Experimental demonstration of the role of anisotropy in interfacial pattern formation, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 55.
- E. Ben-Jacob and P. Garik, T. Mueller and D. Grier, 1988: Characterization of morphology transitions in diffusion-controlled systems, *Phys. Rev. A*, Vol. 38.
- T. Boltshauser, E. Hürlimann and J.H. Bilgram, 1988: Dendritic solidification of xenon, *Helv. Phys. Acta*.
- J.Q. Broughton and G.H. Gilmer, 1986: Molecular dynamics investigation of the crystal-fluid interface. VI. Excess surface free energies of crystal-liquid systems, *J. of Chem. Phys.*, Vol. 84.
- R.C. Brower, D.A. Kessler, J. Koplik and H. Levine, 1983: Geometrical approach to moving-interface dynamics, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 51.
- R.C. Brower, D.A. Kessler, J. Koplik and H. Levine, 1984: Geometrical models of interface evolution, *Phys. Rev. A*, Vol. 29.
- B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet and J.S. Langer, 1985: Solvability condition for needle crystals at large undercooling in a nonlocal model of solidification, *University of California, Santa Barbara, preprint*.
- S.K. Chan, H.-H. Reimer und M. Kahlweit, 1976: On the stationary growth shapes of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dendrites, *J. of Crystal Growth*, Vol. 32.

- S.K. Chan, H.-H. Reimer und M. Kahlweit, 1978: On the growth of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dendrites at very low supersaturation, *J. of Crystal Growth*, Vol. 43.
- A.A. Chernov, 1961: *Sov. Phys. Usp.* 4, 116.
- G. Dee and J.S. Langer, 1983: Propagating pattern selection, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 50.
- M. Descamps, 1975: Studies of correlations between molecular orientations in the plastic phase of succinonitrile, *Chem. Physics*, Vol. 10.
- A. Dougherty, P.D. Kaplan, and J.P. Gollup, 1987: Development of side branching in dendritic crystal growth, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 58.
- H.F. Fischmeister, A. Kneissl, 1983: 4th European Symposium on Material Science under  $\mu\text{g}$ -Gravity, Madrid, T.G. Guyenne, J. Hunt (Eds.), ESA-SP 191.
- H. Franke und R. Lacmann, 1983: Monte-Carlo-Simulation of dendritic growth from the melt, TU Braunschweig.
- T. Fujioka, 1978: Study of ice growth in slightly undercooled water, University Microfilms International.
- Y. Furukawa, 1983: In-situ observations of the evaporation steps on ice crystal surfaces, *ICCG Abstracts*.
- M.E. Glicksman, 1984: Private Kommunikation.
- M.E. Glicksman, R.J. Schaefer and J.D. Ayers, 1976: Dendritic growth - a test of theory, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 7A.
- M.E. Glicksman, N.B. Singh and M. Chopra, 1982: Influence of diffusion and convective transport on dendritic growth in dilute alloys, *Materials Processing In The Reduced Gravity Environment of Space*, Elsevier Science Publishing Company.
- M.E. Glicksman and B. Singh, 1984: Effect of surface energy anisotropy on dendritic morphology, *Solidification And Fluid Dynamics In The Earth's And The Space Laboratory Workshop*, Gießerei-Institut, RWTH Aachen.
- G. Goldbeck-Wood, 1986: Strukturbildung bei dendritischer Kristallisation: Numerische Analysen, Diplomarbeit in Physik, RWTH Aachen, angefertigt in der Kernforschungsanlage Jülich.
- W.B. Hillig, 1968: The solution of the dendrite problem for the edgewise growth of a platelet, *J. of Crystal Growth*, Vol. 314.
- D.C. Hong and J.S. Langer, 1986: Velocity selection in a fully nonlocal model of dendritic solidification, ITP-preprint, University of California, Santa Barbara.
- D.C. Hong and J.S. Langer, 1987: Pattern selection and tip perturbations in the Saffman-Taylor problem, *Phys. Rev. A*, Vol. 36.

- H. Honjo, S. Ohta and Y. Sawada, 1985: New experimental findings in two-dimensional dendritic crystal growth, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 55.
- G. Horvay und J.W. Cahn, 1961: Dendritic and spheroidal growth, *Acta Metal.*, Vol. 9.
- S.-C. Huang and M.E. Glicksman, 1981: Fundamentals of dendritic solidification I, II, *Acta Metal.*, Vol. 29.
- K.A. Jackson, 1976: *Prog. Solid State Chem.* 4, 53.
- D.A. Kessler, J. Koplik and H. Levine, 1984: Geometrical models of interface evolution. II. Numerical simulation, Preprint Schlumberger-Doll Research.
- D.A. Kessler, J. Koplik and H. Levine, 1985: Geometrical models of interface evolution. III. Theory of dendritic growth, *Phys. Rev. A*, Vol. 31.
- D.A. Kessler, H. Levine, 1985: Stability of finger patterns in Hele-Shaw cells, *Phys. Rev. A*, Vol. 32.
- D.A. Kessler, J. Koplik, H. Levine, 1986: Pattern formation far from equilibrium: The free space dendritic crystal, Proceedings of Nato A.R.W. on "Patterns, Defects and Microstructures in Non-Equilibrium Systems", Austin Texas.
- J.S. Kirkaldy, 1980: A Zener-Hillert-Model for growth of binary alloy cells, *Skripta Met.*, Vol. 14.
- A. Kneissl, H.F. Fischmeister, 1984: *Metall* 38.
- G.R. Kotler und W.A. Tiller, 1968: Stability of the needle crystal, *J. of Crystal Growth*, Vol. 2.
- G.R. Kotler und L.A. Tarskis, 1968: On the dendritic growth of pure materials, *J. of Crystal Growth*, Vol. 3/4.
- R. Lacmann, R. Heimann und W. Franke, 1974: The dissolution forms of a single crystal spheres I and II, *J. of Crystal Growth*, Vol. 26.
- R. Lacmann und T. Kuroda, 1981: Das Wachstum von Schnee- und Eiskristallen, TU Braunschweig.
- D. Langbein, 1981: Mechanismen der Entmischung metallischer Schmelzen, *Metall* 35, Heft 12.
- D. Langbein, 1983: Fremdteilchen vor einer Erstarrungsfront, BMFT-Forschungsvorhaben 01 QV 042 - AK/SN Schlußbericht.
- D. Langbein, J. Pötschke, 1984: The engulfment of diskrete particles.
- D. Langbein und U. Roth, 1986: Das Verhalten von Teilchen und Blasen bei konvektionsfreier, gerichteter Erstarrung, *Zeitschrift für Flugwiss. u. Weltraumforschung* 10, Heft 5.

- J.S. Langer und H. Müller-Krumbhaar, 1977: Stability effects in dendritic crystal growth, *J. of Crystal Growth*, Vol. 42.
- J.S. Langer und L.A. Turski, 1977: Studies in the theory of interfacial stability - I, Stationary symmetric model, *Acta Met.*, Vol. 25.
- J.S. Langer, 1977: Studies in the theory of interfacial stability, II. Moving symmetric model, *Acta Met.*, Vol. 25.
- J.S. Langer und H. Müller-Krumbhaar, 1978: Theory of dendritic growth - I. Elements of a stability analysis, *Acta Met.*, Vol. 26.
- J.S. Langer und H. Müller-Krumbhaar, 1978: Theory of dendritic growth - II. Instabilities in the limit of vanishing surface tension, *Acta Met.*, Vol. 26.
- J.S. Langer, R.F. Sekerka und T. Fujioka, 1978: Evidence for a universal law of dendritic growth rates, *J. of Crystal Growth*, Vol. 44.
- J.S. Langer, 1980: Instabilities and pattern formation in crystal growth, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 52.
- J.S. Langer, 1980: Eutectic solidification and marginal stability, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 44.
- J.S. Langer, H. Müller-Krumbhaar, 1983: Mode selection in a dendritelike nonlinear system, *Phys. Rev. A*, Vol. 27.
- J.S. Langer, E. Ben-Jacob and B. Goldenfeld, 1985: Dendrites and patterns, *Physics Today*, Januar.
- J.S. Langer, 1986: Existence of needle crystals in local models of solidification, *Phys. Rev. A*, Vol. 33.
- J.S. Langer and D.C. Hong, 1986: Solvability conditions for dendritic growth in the boundary-layer model with capillary anisotropy, *Phys. Rev. A*, Vol. 34.
- U. Lappe, 1980: Experimentelle Untersuchung des dendritischen Wachstums von Kristallen in unterkühlten Schmelzen, *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich*, Jül. 1671 ISSN 0366-0885.
- U. Lappe, 1984: A test of dendritic growth theory: Dynamically marginal or anisotropy-governed shape-preserving stability?, *Solidification And Fluid Dynamics In The Earth's And The Space Laboratory Workshop*, Gießerei-Institut, RWTH Aachen.
- J. Lipton, M.E. Glicksman, W. Kurz, 1984: Dendritic growth into undercooled alloy melts, *Materials Science and Engineering*, Vol. 65.
- F. Liu and N. Goldenfeld, 1988: Linear stability of needle crystals in the boundary-layer model of dendritic solidification, *Phys. Rev. A*, Vol. 38.
- B.B. Mandelbrot, 1982: *The fractal geometry of nature*, W.H. Freeman and Company.

- P. Meakin, 1988: Noise-reduced and anisotropy-enhanced Eden and screened-growth models, *Phys. Rev. A*, Vol. 38.
- P. Meakin, 1988: Diffusion-limited polymerization and surface growth, *Phys. Rev. A*, Vol. 37.
- L.R. Morris and W.C. Winegard, 1967: Dendrite tip instability, *J. of Crystal Growth*, Vol. 1.
- H. Müller-Krumbhaar, 1977: Physik des Kristallwachstums, *KFA-IFF-Bulletin* 12/II.
- H. Müller-Krumbhaar, 1978: Kinetics of crystal growth, *Current Topics in Materials Science*, Vol. 1.
- H. Müller-Krumbhaar und J.S. Langer, 1978: Theory of dendritic growth - III. Effects of the surface tension, *Acta Met.*, Vol. 26.
- H. Müller-Krumbhaar, 1982: Theory of crystal growth, Lecture at NATO summer school on "Cohesive Properties of Semiconductors under Laser Irradiation", Cargese, Corsica.
- H. Müller-Krumbhaar, 1983: Mode selection on interfaces, *Nato Workshop on Chemical Instabilities*, Austin, Texas, D. Reidel Publ. Co.
- H. Müller-Krumbhaar, G. Goldbeck, Y. Saito, 1985: Dendritic growth of crystals (Theory), *Proceedings of the OJI-Seminar on "Crystal Morphology and Growth Units"*, ZAO Hot Springs, Yamagata, Japan, ed. I. Sunagawa.
- W.W. Mullins und R.F. Sekerka, 1963: Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow, *J. of Applied Physics*, Vol. 34.
- W.W. Mullins und R.F. Sekerka, 1964: Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy, *J. of Applied Physics*, Vol. 35.
- W. Oldfield, 1973: Computer model studies of dendritic growth, *Materials Science and Engineering*, Vol. 11.
- R. Pieters and J.S. Langer, 1986: Noise-driven sidebranching in the boundary-layer model of dendritic solidification, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 56.
- R. Pieters, 1988: Noise-induced sidebranching in the boundary-layer model of dendritic solidification, *Phys. Rev. A*, Vol. 37.
- J. Pötschke, 1979: Die Bildung von Gasblasen in erstarrendem Metall, *Arch. Eisenhüttenwes.* 50. Nr. 7.
- J. Pötschke, 1980: Das Umwachsen diskreter Phasen an Erstarrungsfronten, *DGLR-Bericht*.
- W.v. Saarloos, J.D. Weeks, 1985: Boundary layer formulation of dendritic growth: Existence of a family of steady state needle solutions, *AT&T Bell Laboratories*.

- Y. Saito, G. Goldbeck-Wood, and H. Müller-Krumbhaar, 1988: Numerical simulation of dendritic growth, *Phys. Rev. A*, Vol. 38.
- J.N. Sherwood, 1979: *The plastically crystalline state*, John Wiley & Sons.
- R. Trivedi, 1977: Crystal growth with parabolic interfaces, Ames Laboratory preprint, Iowa State University.
- R. Trivedi und W.A. Tiller, 1978: Interface morphology during crystallisation - I. Single filament unconstrained growth from a pure melt, *Acta Met.*, Vol. 26.
- R. Trivedi, H. Franke und R. Lacmann, 1979: Effects of interface kinetics on the growth rate of dendrites, *J. of Crystal Growth*, Vol. 47.
- T. Viscek, 1984: Pattern formation in a diffusion-limited aggregation, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 53.
- R.B. Williamson und B. Chalmers, 1966: Morphology of ice solidified in undercooled water, *J. of Crystal Growth*.
- W.R. Wilcox, 1977: Morphological stability of a cube growing from solution without convection, *J. of Crystal Growth*, Vol. 38.
- T.A. Witten, Jr., and L.M. Sander, 1981: Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon, *Phys. Rev. Letters*, Vol. 47.
- T.A. Witten and L.M. Sander, 1983: Diffusion-limited aggregation, *Phys. Rev. B*, Vol. 27.
- T.A. Witten and M.E. Cates, 1986: Tenuous structures from disorderly growth processes, *Science*, Vol. 232.
- C.H. Wulff und E.F. Westrum, 1963: Heat capacities and thermodynamic properties of globular molecules, VI. Succinonitrile, *J. Phys. Chem.*, Vol. 67.
- R.F. Xiao, J.I.D. Alexander, and F. Rosenberger, 1988: Morphological evolution of growing crystals: A Monte Carlo simulation, *Phys. Rev. A*, Vol. 38.

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Forschungsvorhabens des Institutes für Festkörperforschung der KFA-Jülich und des Gießerei-Institutes der RWTH Aachen.

Ich danke den Leitern der Institute, Herrn Prof. Dr. H. Wenzl und Herrn Prof. Dr. P.R. Sahm sowie Herrn Dr. Tobolski von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, für ihre freundliche Unterstützung sowie das in mich gesetzte Vertrauen bei der Übertragung der Projektleitung.

Herrn Prof. Dr. Pötschke, Krupp-Essen, möchte ich für seinen engagierten Beitrag in wissenschaftlichen Diskussionen danken.